Annales de la
SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE
de Bruxelles

Association sans but lucratif

TOME SOIXANTE-ET-ONZIÈME

SÉRIE I

SCIENCES MATHÉMATIQUES ASTRONOMIQUES ET PHYSIQUES

DEUXIÈME FASCICULE
21 juin 1957

Publié avec le concours de la Fondation universitaire de Belgique et du Gouvernement

SECRÉTARIAT DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE
11, RUE DES RÉCOLLETS, 11
LOUVAIN

1957

Publication trimestrielle. Prix de ce fascicule séparé: 60 frs

AVIS

Les périodiques internationaux de références et de bibliographie sont autorisés à reproduire, moyennant une référence, les résumés que les auteurs placent en tête de leurs travaux dans ces *Annales*.

TABLE DES MATIÈRES

Session du 9 mai 1957 à Bruxelles.

PREMIÈRE SECTION : **Sciences mathématiques et astronomiques** 73

Fonctions périodiques douées de valeurs exceptionnelles. Structure. Théorème de Picard, par C. DE LA VALLÉE POUSSIN 73

Quelques classes d'endomorphismes d'espaces localement convexes séparés, par A. DEPRIT 89

DEUXIÈME SECTION : **Sciences physiques et chimiques** 102

Spectre Raman et spectre infrarouge des molécules de deutéroéthanes, par R. VAN RIET 102

Spectre de rotation pure des bromures de vinyle léger et lourds par la méthode des microondes, par P. GOEDERTIER et K. L. LEE 128

Le prix d'ABONNEMENT aux ANNALES, série I, pour des personnes ne faisant pas partie de la Société scientifique, est fixé comme suit :

en Belgique, au Congo-Belge et au Luxembourg 100 F

dans les autres pays 150 F

SESSION DU 9 MAI 1957
à Bruxelles

Première Section
SCIENCES MATHEMATIQUES ET ASTRONOMIQUES

Fonctions périodiques douées de valeurs exceptionnelles. Structure. Théorème de Picard

PAR

C. de LA VALLEE POUSSIN

1 — ORIGINE ET OBJET DE LA NOTE — Les fonctions analytiques uniformes douées de valeurs exceptionnelles au sens de Picard ont une structure propre. Dans un article intitulé : *Le théorème de Picard du point de vue topologique* (Ann. Soc. Scient., t. XIX, 1955), nous avons tenté d'en tirer la démonstration du théorème du célèbre mathématicien. Nous avons échoué, ainsi que nous l'avons montré, la même année, dans un article du même titre.

Nous revenons sur la question et, en particulier, sur la structure des fonctions. Le cas général nous a paru inextricable. Afin d'arriver à des résultats simples et précis, nous nous sommes borné à l'étude des fonctions périodiques. Nous avons reconnu que leur structure dépend d'un petit nombre de lois simples et précises. Ces lois sont liées aux valeurs exceptionnelles, mais les *valeurs exceptionnelles généralisées* interviennent avec une importance égale. Ces valeurs, que nous avons définies dans l'article précité, sont des valeurs que la fonction atteint à la limite sur une ligne qui s'écarte à l'infini.

Les fonctions périodiques à valeurs exceptionnelles admettent effectivement deux modes de structure presque opposés : la *structure simple* si elles excluent toute valeur exceptionnelle généralisée, la structure complexe si elles en admettent.

Quelques théorèmes généraux, dont celui de Picard, nous sont utiles. Nous en faisons l'exposé dans un paragraphe préalable (§ 3).

Le reste de la note est consacré à la structure des fonctions périodiques et uniformes douées de valeurs exceptionnelles.

§ 2 — Généralités préliminaires

2 — Ensemble E des points exceptionnels — Soit $n = f(z)$ une fonction analytique uniforme admettant des valeurs exceptionnelles et, par conséquent, un point critique essentiel. Nous supposons celui-ci à l'infini.

Les valeurs exceptionnelles sont celles que la fonction n'atteint pas dans le plan (z) fini. Nous désignons par E l'ensemble de ces valeurs. En voici les propriétés les plus immédiates.

Le complémentaire CE *de* E *est ouvert*, car les voisinages d'un point de CE et de son correspondant dans le plan (z) se correspondent. Donc l'*ensemble* E *est fermé*. Son complémentaire CE *est connexe*, car deux points de CE sont liés par la ligne qui correspond à une ligne liant leurs correspondants dans le plan (z).

L'ensemble E *ne peut séparer deux parties du plan* (u). En effet, dans ce cas, la fonction $f(z)$ ne varierait que dans une des deux parties, alors que z varie dans tout le plan. Elle se réduirait donc à une constante, en vertu d'un théorème classique.

3 — Théorème — *L'ensemble* E *exclut tout continu*

Soient, par impossible, α et β deux points de E liés par un continu λ. Faisons la transformation

$$v = \frac{u - \alpha}{u - \beta}$$

Les points exceptionnels α et β sont remplacés par les points O et ∞, exceptionnels pour v. Le continu λ est remplacé par un continu λ', allant de O à ∞ et formant *coupure*. Remplaçons maintenant v par $\sqrt{v}$. La fonction $\sqrt{v}$ est encore uniforme dans le plan (z) car la coupure λ' intercepte la circulation autour de l'origine, seul point de ramification. La fonction $\sqrt{v}$ fait correspondre à tout point α de λ' deux points $\pm\sqrt{\alpha}$ symétriques par rapport à l'origine, et à λ' un continu λ'' formé de deux branches infinies et symétriques par rapport à l'origine. Donc λ'' divise le plan en deux parties, ce qui est exclu par le théorème précédent.

Cette démonstration est la seule de cette Note qui ait recours à une transformation algébrique. Nous n'avons pas réussi à l'éviter.

4 — Théorème — *Le complémentaire* CE *est connexe dans tout domaine* Ω *du plan* (u), *si restreint soit-il.*

Ce théorème est réciproque du précédent. Si l'ensemble ouvert CE admettait une partie connexe inextensible au reste de l'ensemble, la frontière de cette partie serait un continu de E.

Ce théorème entraîne la conséquence pratique suivante :

Toute ligne du plan (u) *admet une ligne aussi voisine qu'on veut dans* CE. En effet, toute ligne peut être enfermée dans une bande aussi étroite que l'on veut, et la ligne voisine se trace dans cette bande où CE est connexe.

5 — Lignes normales — Les *lignes normales* du plan (z) sont celles sur lesquelles $f'(z)$ ne s'annulle pas; dans le plan (u) ce sont celles dont aucun point ne correspond à un zéro de $f'(z)$. La correspondance est biunivoque entre lignes normales correspondantes des deux plans. *Toute ligne admet une ligne normale aussi voisine que l'on veut.* C'est la conséquence du fait que les zéros de $f'(z)$ sont isolés, donc dénombrables. Dans cette Note, toutes les lignes utilisées seront supposées normales ou rendues telles.

§ 3 — Théorèmes généraux

6 — Théorème — *Soit* Ω *une position du plan* (z), *infinie et limitée par une ligne ouverte et infinie* L. *Si les lignes qui correspondent* à L *ne partagent pas le plan* (u), *la fonction* $f(z)$ *atteint toutes ses valeurs dans* Ω.

Soit u_0 le correspondant d'un point z_0 de Ω, et u un autre point quelconque du plan u. Joignons u_0 à u par une ligne λ sans couper aucune ligne correspondant à L. La ligne Λ qui correspond à λ dans le plan (z), joindra (sans couper L ni sortir de Ω) le point z_0 au point z qui correspond à u.

7 — Théorème — *Si le contour* γ, *simple et fermé dans le plan* (u), *contient plusieurs valeurs exceptionnelles d'une fonction analytique uniforme* $u = f(z)$, *le contour correspondant* Γ *du plan* (z) *est fermé.*

Supposons, par impossible, que γ contienne les deux valeurs exceptionnelles α et β et que la ligne Γ correspondante soit ouverte et partage le plan (z) en deux parties infinies dont l'une Ω corresponde à l'intérieur de γ. Soit l une ligne joignant α à β dans γ. La ligne L correspondante sera infinie dans les deux sens; et z, variant sur elle tendra vers α dans un sens et vers β dans l'autre.

La ligne L isole une portion Ω' de Ω, tandis que l ne partage pas le plan (u), donc $f(z)$ atteint toutes ses valeurs dans Ω', donc dans Ω, et toutes ces valeurs sont intérieures à γ. Donc $f(z)$ est borné et se réduit à une constante.

8 — Théorème — *Si un contour fermé γ du plan (u) contient plusieurs valeurs exceptionnelles, il les contient toutes.*

En effet, la ligne Γ qui correspond à γ étant fermée, son intérieur ne peut correspondre à celui de γ, car les valeurs exceptionnelles n'y ont pas de représentants. C'est donc l'extérieur de Γ qui correspond à l'intérieur de γ, et par conséquent, c'est l'intérieur de Γ qui correspond à l'extérieur de γ, et cet extérieur ne contient aucun point exceptionnel.

Ce théorème revient à celui de Picard.

9 — Théorème de Picard — *Une fonction analytique et uniforme admet au plus deux valeurs exceptionnelles finies.*

Si $f(z)$ admet deux points exceptionnels isolés, on peut les enfermer tous deux, et eux seulement, à l'intérieur d'un contour fermé. Par conséquent, il n'y en a pas d'autres.

Cette condition est toujours remplie, car l'ensemble des valeurs exceptionnelles ne peut admettre de point limite. Si α en était un, tout contour fermé renfermant α contiendrait plusieurs points limites et, par conséquent, les contiendrait tous. Ce contour peut converger vers α, le point α resterait seul et ne serait pas un point-limite.

10 — Valeurs exceptionnelles généralisées — *Une valeur exceptionnelle généralisée* est une valeur qui est prise à distance finie, mais qui est aussi atteinte à la limite sur une ligne qui s'écarte à l'infini. En voici un exemple. La fonction

$$u = e(e^z)$$

admet la valeur 1 à l'infini avec $e^z = 0$, et elle l'admet une infinité de fois à distance finie avec $e^z = 2k\pi i$. Cette fonction admet, comme e^z, les deux valeurs exceptionnelles O et ∞. La valeur 1 est une valeur exceptionnelle généralisée.

Les valeurs exceptionnelles généralisées possèdent des propriétés analogues à celles des valeurs exceptionnelles proprement dites, avec lesquelles elles ont d'ailleurs beaucoup d'affinité.

11 — Théorème — *Si un domaine* Ω *du plan* (z), *limité par une ligne ouverte* Γ, *correspond au domaine* ω *du plan* (u) *intérieur* à *un contour* γ *correspondant* à Γ, *le domaine* ω *ne peut contenir deux valeurs exceptionnelles généralisées accessibles à l'infini dans le domaine* Ω.

On prouve, comme au n° 7, que si ω contenait deux valeurs semblables, le contour Γ devrait être fermé.

12 — Théorème — *Soit, comme dans le théorème précédent,* ω *et* Ω *deux domaines correspondants, l'un* ω *du plan* (u) *limité par un contour fermé* γ, *l'autre du plan* (z) *infini et limité par une ligne ouverte de* Γ *correspondant* à γ. *Si le domaine* ω *contient une valeur exceptionnelle généralisée* α *accessible à l'infini dans le domaine* Ω, *le point* α *n'admet aucun représentant à distance finie dans le domaine* Ω.

Enfermons le point α dans un contour simple et normal γ' intérieur à γ. Si le point α admet un ou plusieurs correspondants à distance finie dans Ω ceux-ci seront enfermés dans des contours fermés correspondant à γ. Ces contours ne peuvent ni se rencontrer entre eux ni rencontrer Γ, car γ est sans points multiples. Soit u un de ces représentants dans Ω et Γ' le contour fermé qui le contient. Menons à partir de u une ligne infinie L sur laquelle $f(z)$ tend vers α en évitant tout autre contour que Γ'. La ligne L coupe Γ' en un point, la ligne correspondante l est une ligne fermée passant par α et qui coupe γ' en deux points, car elle doit rentrer dans le contour. Les deux figures sont antinomiques.

§ 4 — Fonctions périodiques à deux valeurs exceptionnelles. Leurs deux types de structure

13 — Conventions de langage. Choix de la période — Soit $u = f(z)$ une fonction analytique uniforme et périodique. Nous supposons la période réelle et égale à l'unité. Si $f(z)$ admettait la période ω, $f(\omega z)$ admettrait la période 1. Il est commode de dire que l'axe réel est horizontal. Nous le désignerons par H. Les parallèles à H seront des *horizontales*, et les normales des *verticales*. Celles-ci sont dirigées *vers le haut* (côté des ordonnées positives) ou *vers le bas* (côté opposé). L'horizontale H sépare le plan (z) en deux parties : le demi-plan *supérieur* et le demi-plan *inférieur*.

14 — Deux types de structure — Soient α et β les deux valeurs exceptionnelles finies de $f(z)$. Soit δ une ligne simple joignant ces deux points. Soit Δ la ligne correspondante au plan (z). Celle-ci est infinie dans les deux sens; sur elle, $f(z)$ tend vers α à l'infini dans un sens, et vers β dans l'autre. Deux cas sont possibles :

1° Si Δ s'écarte à l'infini de part et d'autre de l'horizontale H parallèle à la période, la structure est *simple*.

2° Si Δ ne s'écarte à l'infini que d'un seul côté de H, la structure est *complexe*.

Dans les deux cas, Δ s'écarte à l'infini de H, sinon, par suite de la périodicité, $f(z)$ atteindrait à distance finie des valeurs limites sur Δ.

Une fonction ne peut admettre deux lignes Δ d'allures différentes. La suite en fournira la démonstration.

Ces considérations s'appliquent de même aux fonctions holomorphes. Celles-ci admettent une valeur exceptionnelle finie α, et ∞ doit être considéré comme leur seconde valeur exceptionnelle. La ligne δ est menée du point α à l'infini. Sur la ligne correspondante Δ, $f(z)$ tend vers α dans un sens et vers l'infini dans l'autre.

§ 5 — Fonctions holomorphes de structure simple

15 — La Tranche T — Soit $f(z)$ une fonction holomorphe de période L, douée de la valeur exceptionnelle finie α. Soit Δ une ligne correspondant à δ, coupant H et s'en écartant à l'infini de part et d'autre. Soit Δ' le nouveau représentant de δ obtenu en déplaçant Δ d'une période. Les lignes Δ et Δ' limitent une *tranche de période*. Celle-ci de section 1 sur l'horizontale, s'écarte à l'infini de H de part et d'autre. Nous dirons que c'est une tranche T.

En conséquence de la périodicité, le plan (z) se partage tout entier en une suite simple et illimitée de tranches T.

16 — Circuit λ — Soit λ un circuit fermé autour du point α, partant d'un point u de δ et y revenant après une ou plusieurs révolutions. Quand le point u circule indéfiniment dans le même sens sur λ, le point z décrit une ligne correspondante Λ. Cette ligne ne peut se fermer. En effet, $f(z)$ n'a pas de pôle, et si Λ se fermait, son intérieur correspondrait à celui de λ. Ceci est exclu,

car Λ ne contiendrait aucun représentant de α. La ligne Λ se prolonge donc indéfiniment.

La ligne Λ traverse la tranche T, *elle en rencontre respectivement les bords, Δ et Δ', aux points* A *et* A′ *qui correspondent à u.*

Soient u_1 et u_2 deux points de δ, situés l'un à l'intérieur, l'autre à l'extérieur de λ. Soient A_1 et A_2 leurs correspondants sur Δ. Des points A_1 et A_2 menons dans la tranche T les cordes horizontales C_1 et C_2. Les lignes correspondantes C_1 et C_2 se ferment respectivement aux points a_1 et a_2 correspondant respectivement aux deux extrémités des cordes C_1 et C_2. Leurs points de départ et de retour sont tous deux, soit intérieurs, soit extérieurs à λ; donc, si elles coupent cette ligne, c'est un nombre pair de fois. Réciproquement, λ coupe un nombre pair de fois C_1 et C_2. Donc Λ coupe un nombre pair de fois C_1 et C_2. Comme le point de départ A de Λ est entre C_1 et C_2, la ligne Λ revient donc entre les deux lignes C_1 et C_2 jusqu'à sa rencontre avec Δ', laquelle sera en A′ seul point de Δ' qui corresponde à *a*.

17 — Théorème — *Si z tend vers l'infini dans la tranche* T, *la fonction $f(z)$ tend vers α dans un sens et vers ∞ dans l'autre.*

Montrons d'abord que $f(z)$ tend vers α du côté où Δ mène à la valeur α. Soit p un point de δ, et P son correspondant sur Δ. Soit C une corde horizontale menée du point p dans la tranche. Il faut montrer que si P s'écarte à l'infini sur Δ, p tendant en même temps vers α, $f(z)$ tend vers α sur toute la corde C.

C'est ce qui aura lieu si la ligne c qui correspond à C s'enferme définitivement dans toute circonférence λ centrée sur α, quelque petite qu'elle soit. Montrons qu'il en est ainsi.

Le point p de c tendant vers α devient intérieur à λ. Si c ne s'enfermait pas tout entier dans λ, il couperait toujours cette ligne et C couperait toujours Λ. Ceci est impossible, car C s'écarte à l'infini avec son point P, tandis que Λ est fixe et C est de longueur 1.

Si C s'écarte à l'infini de l'autre côté de la tranche T, $f(z)$ converge vers l'infini. Ce cas se ramène au précédent par une inversion.

Considérons la fonction holomorphe, transformée de la précédente,

$$v = \alpha + \frac{1}{f(z) - \alpha}$$

Pour la fonction v les valeurs α et ∞ sont interverties sur δ, et les

sens intervertis dans la tranche. Donc, du côté opposé au précédent, v tend vers α, et $f(z)$ vers l'infini.

18 — TRANCHE PRIMITIVE — *Une tranche primitive est une tranche comprise entre deux lignes* Δ *qui n'est traversée par aucun autre représentant* Δ *de la ligne* δ.

La tranche de période T *est primitive ou se partage en tranches primitives.* Considérons une circonférence λ autour du point α et la ligne correspondante Λ qui traverse cette tranche. Si Λ correspond à un seul tour de u sur λ, la tranche T est primitive. Si la description de Λ exige plusieurs révolutions de u sur λ, à chaque point d'intersection de λ avec δ correspond un point de Λ par lequel passe une ligne Δ. Ces lignes partagent la tranche T en tranches primitives.

La propriété la plus remarquable d'une tranche primitive est la suivante.

Dans une tranche primitive, la fonction $f(z)$ *prend et une fois seulement chacune de ses valeurs.*

Elle prend chacune de ses valeurs car ses frontières correspondent à une ligne δ qui ne partage pas le plan (u). Montrons qu'elle ne les prend qu'une seule fois.

Supposons, par impossible, que la fonction reprenne la même valeur a en deux points A et A′ intérieurs à la tranche. Soit δ_1 un δ auxiliaire mené de α à ∞ et passant par la point a. Par A et A′ passent respectivement des représentants Δ_1 et Δ'_1 de δ_1, lesquels limitent une tranche où $f(z)$ atteint toutes ses valeurs. Un point de δ a donc un point correspondant entre Δ_1 et Δ'_1, et par ce point passe une ligne Δ qui sépare A de A′.

§ 6 — Fonctions méromorphes périodiques de structure simple.

19 — STRUCTURE - ROLE DU POLE — Soit $u = f(z)$ une fonction méromorphe périodique douée des deux valeurs exceptionnelles finies α et β. Sa structure est identique à celle de la fonction holomorphe v à laquelle elle se ramène par la transformation

$$v = \frac{u(\alpha - \beta)}{u - \beta},$$

qui substitue les valeurs exceptionnelles α et ∞ aux valeurs α et β.

Les fonctions u et v admettent les mêmes tranches de période et les mêmes tranches primitives. La fonction possède des pôles. Elle en admet donc un et un seul dans une tranche primitive.

Il y a maintenant deux points exceptionnels α et β, donc deux circuits à considérer, l'un autour de α, l'autre autour de β. Dans la discrimination des circuits, le pôle joue le rôle prépondérant, comme le montre le théorème suivant :

Si l'on mène des cordes dans une tranche primitive, les lignes correspondantes du plan (u) contournent les unes le point α, les autres le point β. Le pôle sépare dans la tranche les deux classes de cordes. La preuve est aisée. Soit P le pôle. A partir de P menons dans la tranche deux lignes infinies, L et L′, de sens opposés. La fonction $u = f(z)$ tend vers α sur l'une, et vers β sur l'autre. Les lignes correspondantes, l et l', dans le plan (u), partent respectivement des points α et β et s'écartent à l'infini sans se rencontrer. Soit C une corde dans la tranche, la ligne c correspondante décrit autour de α ou de β un contour, qui est simple (la tranche étant primitive). La ligne c tourne autour de α ou de β selon qu'elle coupe l ou l', donc selon que C coupe L ou L′, ce qui prouve la proposition.

Ceci donne une preuve nouvelle de l'unicité du pôle dans la tranche. S'il y en avait deux, ils seraient antinomiques. Cette preuve s'étend à l'unicité des représentants d'une valeur quelconque a. En effet, deux points A et A′ où $f(z)$ prend la valeur a sont des pôles de $\dfrac{1}{u - a}$.

20 — Définition de la période — La période est égale à la variation de z sur une ligne joignant deux points homologues sur les bords Δ et Δ' d'une tranche de période. Elle est donc égale à la variation de z quand u décrit un contour fermé autour de α ou autour de z, mais comprenant autant de spires que la tranche de période comprend de tranches primitives.

21 — Théorème de Picard (avec complément) — *La fonction $f(z)$ admet deux valeurs exceptionnelles finies seulement et n'admet aucune valeur exceptionnelle généralisée.*

La structure met ce théorème en évidence. Sur une ligne infinie qui s'écarte à l'infini de H, $f(z)$ tend vers α d'une côté, et vers β de l'autre. Si la ligne reste à distance finie de H, elle traverse une

infinité de tranches de période. Le point u tourne indéfiniment autour des points α ou β sans les atteindre, et la limite de $f(z)$ est indéterminée. Il n'y a pas de valeur exceptionnelle généralisée.

Sauf que la valeur exceptionnelle β devient infinie, ces considérations et leurs conclusions s'appliquent sans changement à une fonction holomorphe.

22 — Conclusion — La structure est simple si δ admet un Δ s'écartant à l'infini de part et d'autre d'une ligne parallèle à la période, auquel cas ils ont tous cette allure. La période correspond à la circulation de u autour d'une valeur exceptionnelle. La fonction n'admet pas de valeur exceptionnelle généralisée.

Chacun de ces caractères de la structure simple lui appartient exclusivement.

§ 7 — Fonctions périodiques méromorphes de structure complexe

23 — Allure des lignes Δ — Soit $u = f(z)$ une fonction méromorphe de période 1, admettant les deux valeurs exceptionnelles α et β. Soit δ la ligne $\alpha\beta$, et Δ celle qui lui correspond dans le plan (z). Si un Δ s'écarte à l'infini de part et d'autre de l'horizontale H parallèle à la période, la structure est simple. Nous supposons qu'elle est complexe et que tous les Δ sont formés de deux branches s'écartant à l'infini du même côté de H, donc dans un demi-plan qui sera qualifié de demi-plan supérieur.

L'écart sur une horizontale des deux branches infinies de Δ est < 1, sinon ce Δ couperait celui qui en diffère d'une période. Ainsi la ligne Δ a la forme d'une *cuvette* étroite et illimitée. Nous en distinguerons *l'intérieur* et l'*extérieur*, ainsi que les *côtés intérieurs et extérieurs.*

Il ne peut y avoir qu'un nombre limité de cuvettes Δ coupant H dans une tranche de période. Nous supposerons l'horizontale H tracée par dessous, et toutes les lignes Δ dans le demi-plan supérieur.

24 — Tranches primitives — Considérons une ligne particulière Δ correspondant à δ. On passe d'un bord à l'autre de δ par un circuit λ autour de α. La ligne Λ qui lui correspond à l'intérieur de Δ ne peu recouper Δ et aboutit à un point A intérieur à Δ

qui correspond à un point a de δ. Par A passe un nouveau représentant Δ' de δ qui, ne pouvant recouper Δ, s'emboîte dans l'intérieur de Δ. Les deux lignes infinies Δ et Δ' limitent une tranche du plan (z) située tout entière dans le demi-plan supérieur. Cette tranche, emboîtée dans Δ, a la forme d'un tube recourbé.

Si z varie sur une ligne intérieure à la tranche et infinie dans les deux sens, $f(z)$ à la limite tend vers α dans un sens et vers β dans l'autre.

La démonstration est la même que celle du théorème analogue (n° 17). La tranche ne contient aucun représentant Δ_1 de δ. En effet, Δ_1 doit conduire $f(z)$ à la valeur α du même côté que Δ, et pour cela, couper la ligne γ sur laquelle Δ' a été le premier représentant rencontré de δ_1.

La tranche est primitive. La fonction $f(z)$ y atteint toutes ses valeurs et une fois seulement.

La tranche ne contient pas de représentant de δ, donc $f(z)$ ne peut y prendre deux fois la même valeur (n° 18). Toutes les valeurs sont atteintes, car δ qui correspond aux frontières de la tranche ne partage pas le plan (u).

25 — Existence d'une valeur exceptionnelle généralisée — L'horizontale H se compose d'une suite illimitée de segments d'une période. A chaque segment correspond dans le plan (u) un même contour fermé h. Celui-ci ne coupe pas δ, car H ne coupe aucun Δ. Enfermons h dans un contour simple λ ne coupant pas δ. La ligne Λ qui correspond à λ dans le plan (z) est ouverte car, si elle se fermait, elle devrait contenir la ligne infinie H. Donc le contour λ contient une valeur exceptionnelle ordinaire ou généralisée ω et une seule (n° 12). Elle ne contient ni α ni β, donc elle contient une valeur exceptionnelle généralisée ω et une seule.

L'intérieur de λ, ne contenant ni α ni β, correspond au demi-plan inférieur.

Si l'on mène une ligne s'écartant à l'infini dans le demi-plan inférieur, la ligne correspondante l est intérieure à λ. Elle converge vers ω ou tourne indéfiniment autour de ce point. Dans le premier cas, $f(z)$ converge vers ω sur L, dans le second, la limite est indéterminée.

26 — Allure d'une ligne Γ — Enfermons respectivement α et β dans des circonférences γ et γ' extérieures l'une à l'autre et coupant respectivement δ aux points a et b. Les lignes Γ et Γ'

qui leur correspondent sont ouvertes et illimitées, elles passent par les points A et B de Δ qui correspondent à a et b.

Considérons d'abord la ligne Γ. Quand le point u décrivant γ en poursuit les révolutions, il repasse à chaque tour par le point u, et à ces passages successifs correspondent, sur la ligne Γ, des points consécutifs A_1, A_2, ... A_n,... Par chacun de ceux-ci passe un représentant Δ de la ligne δ. Il s'ensuit que Γ, coupant une infinité de lignes Δ, se prolonge indéfiniment dans le plan supérieur.

Si l'on déplace Γ d'une période dans un sens ou dans l'autre, on obtient deux représentants analogues de γ que Γ ne peut couper et, par conséquent, Γ ne peut intercepter sur l'horizontale qu'un segment < 1. La ligne Γ est donc en forme de cuvette comme la ligne Δ. Elle se compose de deux branches infinies réunies par en-dessous et se prolongeant dans le plan supérieur. Comme une ligne Δ, la ligne Γ a un intérieur, un extérieur, un côté intérieur et un côté extérieur. Son intérieur correspond à celui de γ et $f(z)$ y converge à l'infini vers α.

La ligne Γ' qui correspond à γ' est en tout point l'analogue de Γ. A l'intérieur de Γ', $f(z)$ converge à l'infini vers β.

27 — Piles de tranches — Une première ligne Δ correspondant à δ entraîne l'existence d'une seconde Δ', limitant avec Δ une première tranche primitive (n° 24). De même, un troisième représentant Δ'' de δ est emboîté dans Δ' et limite avec lui une seconde tranche emboîtée dans Δ'. Cette génération de lignes Δ et de tranches se poursuit à l'infini. Ainsi se constitue une pile de tranches emboîtées les unes dans les autres, et toutes intérieures à une ligne initiale Δ. Cette pile d'une infinité de tranches forme une colonne qui intercepte sur l'horizontale un segment < 1.

28 — Structure de la fonction — Toute la construction se fait à partir d'une pile de tranches. Comme dans le cas des fonctions holomorphes, chaque tranche contient un pôle et un seul. Ce pôle sépare dans chaque tranche la ligne Γ de la ligne Γ', car les lignes correspondantes γ et γ' tournent respectivement autour de α et de β (n° 19).

Chaque ligne Γ et Γ' a deux branches dont une seule peut pénétrer dans la pile, car ces lignes ne peuvent pas couper deux fois la même tranche. Après le premier segment correspondant à un tour de u sur γ ou γ', les branches extérieures à la pile doivent

couper une ligne Δ et, par conséquent pénétrer dans une nouvelle pile. Chaque pile est donc comprise entre deux autres. Elle est reliée à l'une par une ligne Γ, et à l'autre par une ligne Γ'.

Cet enchaînement se poursuit à l'infini de part et d'autre. La construction comporte donc une suite de piles, illimitée dans le deux sens et les piles sont reliées deux à deux alternativement par une ligne Γ ou une ligne Γ'.

29 — Fonctions holomorphes — Les conclusions précédentes s'appliquent aussi à une fonction holomorphe périodique admettant la valeur exceptionnelle finie α et une valeur exceptionnelle généralisée. Soit $u = f(z)$ une telle fonction. La transformée

$$v = \frac{\beta u}{u + \beta - \alpha}$$

admet les valeurs exceptionnelles α et β correspondant à $u = \alpha$ et $u = \infty$. Les deux fonctions admettent les mêmes Δ et, par suite, la même structure, mais β remplace ∞.

Il y a cependant une différence très apparente, la ligne Γ' disparaît avec γ'. La pile de tranches n'a plus avec sa voisine de lien apparent que d'un seul côté. Toutefois ce lien subsiste, car il est dévoilé par la transformation.

30 — Exemple — La plus élémentaire des fonctions périodiques de l'espèce considérée et de structure complexe est la fonction

$$f(z) = e^{(e^z)}.$$

Elle satisfait aux conditions ci-dessus précisées. Ses deux valeurs exceptionnelles sont 0 et ∞, et elle admet 1 comme valeur exceptionnelle généralisée.

Soit $z = x - yi$. Les deux valeurs exceptionnelles sont atteintes à la limite dans le demi-plan positif (plan supérieur) quand x tend vers l'infini, respectivement pour $z = x$ et $z = x - \pi i$. La valeur exceptionnelle généralisée est atteinte à l'infini dans le demi-plan négatif (plan inférieur) quand z tend vers $-\infty$ d'une manière quelconque.

31 — Caractère exclusif des conditions imposées — Toutes les conclusions précédentes supposent que $f(z)$ admet deux valeurs

exceptionnelles et une valeur exceptionnelle généralisée. Ces conditions sont exclusives. Si l'une vient à manquer, tout s'écroule. S'il n'y qu'une seule valeur exceptionnelle, la ligne Δ disparaît avec δ et la construction n'a plus de matériau. Dans ce cas, il peut arriver qu'une valeur exceptionnelle généralisée joue le rôle d'une valeur exceptionnelle en perdant le sien. Soit, par exemple, la fonction périodique holomorphe

$$f(z) = e^{2z} + e^{z}$$

La valeur exceptionnelle 0 de e^z devient une valeur exceptionnelle généralisée et la structure reste simple comme celle de e^z.

§ 8 — Multiplicité des valeurs exceptionnelles généralisées

32 — Nombre de valeurs exceptionnelles généralisées — Le nombre de valeurs semblables que peut admettre une fonction n'est pas limité, mais la complexité de la structure augmente indéfiniment avec leur nombre. Un exemple montrera le bouleversement qu'apporte dans la structure l'addition d'une nouvelle valeur exceptionnelle généralisée.

Considérons une fonction $f(z)$ périodique admettant la valeur exceptionnelle généralisée ω accessible dans le demi-plan inférieur; et admettant, d'autre part, deux valeurs exceptionnelles α et β, et n valeurs exceptionnelles généralisées $\omega_1, \omega_2, \ldots \omega_n$ accessibles dans le demi-plan supérieur.

Formons la fonction composée

$$f_1(z) = f(e^z) .$$

Cette fonction admet toutes les valeurs exceptionnelles généralisées ou non de la précédente, toutes accessibles dans le demi-plan supérieur. La valeur ω atteinte par $f(z)$ dans le demi-plan inférieur, est remplacée par une nouvelle valeur exceptionnelle généralisée $f(o)$ atteinte à la limite pour $z = -\infty$.

La fonction $f_1(z)$ prend toutes les valeurs de $f(z)$ dans chaque tranche de période de e^z, mais toute la structure de la fonction avec l'infinité de ses tranches y est reproduite aussi.

La substitution de e^z à la variable indépendante ajoute une nouvelle valeur exceptionnelle généralisée aux précédentes. Comme

ce procédé peut être indéfiniment répété, on peut former des fonctions admettant un nombre aussi grand qu'on veut de ces valeurs. Ce nombre est-il infini ou nécessairement borné? La réponse est incertaine, mais l'ensemble des valeurs exceptionnelles généralisées est soumis à une restriction. Il est dénombrable, comme le prouve le théorème suivant. Le théorème est tout à fait général. Il s'applique à toute fonction analytique et uniforme sans condition supplémentaire.

33 — Théorème général — *Si une fonction analytique et uniforme admet des valeurs exceptionnelles généralisées, leur ensemble est fini ou dénombrable.*

Quelques observations préliminaires sont nécessaires.

1° *A un contour simple* γ *le plan* (u) *enfermant une valeur exceptionnelle généralisée* ω, *correspond au moins une ligne ouverte* Γ *dans le plan* (z).

Soit a un point extérieur à γ auquel correspond un point A du plan (z). A partir de A menons une ligne infinie Γ sur laquelle $f(z)$ converge à la limite vers ω. La ligne correspondante l joint les points a et ω. Nous supposerons d'abord qu'elle ne coupe γ qu'au seul point p. Par le point P de L qui correspond à p nous menons la ligne Γ qui correspond à γ. Cette ligne est ouverte. En effet, elle ne peut ni recouper L ni enfermer le point A dont le correspondant est hors de γ.

Si l et γ se recoupent, menons autour de ω et à l'intérieur de γ un contour fermé auxiliaire γ' ne recoupant pas l. La ligne correspondante T′ sera ouverte. La ligne Γ l'est aussi, car elle contient Γ'.

2° *La ligne* Γ *limite une portion* Ω *du plan* (z), *dans laquelle on peut mener une ligne infinie sur laquelle* $f(z)$ *converge vers* ω. *Aucune autre valeur exceptionnelle généralisée n'est accessible à la limite dans* Ω (n° 11).

3° *Si le contour* γ *contient plusieurs valeurs exceptionnelles généralisées* $\omega_1, \omega_2, \ldots$, *ce contour admet en correspondance autant de lignes ouvertes séparées* $\Gamma_1, \Gamma_2, \ldots$ *qu'il contient de ces valeurs.* C'est la conséquence des dernières conclusions.

4° *L'ensemble des valeurs exceptionnelles généralisées comprises dans le contour* γ *est fini ou dénombrable.*

En effet, les lignes $\Gamma_1, \Gamma_2 \ldots$ étant séparées, il ne peut y en avoir qu'un nombre limité à distance finie de l'origine dans le plan (z).

On peut donc les dénombrer par ordre de grandeur de leur distance à l'origine. Les valeurs exceptionnelles correspondantes se dénombrent en même temps.

5° *L'ensemble de toutes les valeurs exceptionnelles généralisées est fini ou dénombrable.*

Le plan (u) peut être partagé en une infinité dénombrable de carrés par un système orthogonal de droites. Les valeurs considérées sont dénombrables dans chaque carré et le sont aussi dans leur ensemble.

Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, Tome 71, n° 2, p, 89-101

Quelques classes d'endomorphismes d'espaces localement convexes séparés

PAR

André DEPRIT

Soit K le corps des nombres réels ou complexes, E un espace localement convexe séparé sur K. Nous supposons que E est de dimension infinie.

D'une application linéaire continue u de E en lui-même, nous disons qu'elle est un endomorphisme de E si l'application de E/Ker(u) sur Im(u) induite par u est un isomorphisme de l'espace localement convexe séparé E/Ker(u) sur l'espace localement convexe séparé Im(u). De même nous réservons le nom de monomorphisme (resp. épimorphisme, isomorphisme) de E à des applications linéaires continues de E qui sont des endomorphismes de E et qui sont biunivoques (resp. épijectives, bijectives).

Dans [1] ,nous avons défini deux classes d'endomorphismes de E, à savoir les α-endomorphismes et les β-endomorphismes.

Un α-endomorphisme u de E est défini par les propriétés suivantes :

(*i*) u est un homomorphisme de E sur Im(u);

(*ii*) Ker(u) est un sous-espace vectoriel de dimension finie de E;

(*iii*) Im(u) admet un supplémentaire topologique dans E.

Parmi les α-endomorphismes de E, dont l'ensemble est représenté par α(E), nous avons mentionné la classe μ(E) des μ-endomorphismes, c'est-à-dire des α-endomorphismes dont le noyau ne contient que {0}.

Un β-endomorphisme u de E est défini par les propriétés suivantes :

(*i*) u est un homomorphisme de E sur Im(u);

(*ii*) Ker(u) admet un supplémentaire topologique dans E;

(*iii*) Im(u) est un sous-espace vectoriel de E, fermé et de codimension finie.

Parmi les β-endomorphismes de E, nous avons mentionné l'ensemble $\pi(E)$ des π-endomorphismes, c'est-à-dire des β-endomorphismes, dont l'image est identique à E.

L'ensemble $\sigma(E)$ des σ-endomorphismes de E, tels qu'ils sont définis par H. Schaefer [8; définition 3, p. 159], est identiquement $\alpha(E) \cap \beta(E)$; il contient le sous-groupe multiplicatif $\omega(E)$ des isomorphismes de E.

Soit A et B deux sous-espaces vectoriels de E; la somme directe algébrique (resp. topologique) de A et B, si elle existe, se représente par $A \oplus B$ (resp. $A \textcircled{+} B$).

Comme dans [3; *p.* 20], nous posons

$\mathrm{Ker}(u^p) = M^p(u) = M^p$ $\quad (p \geqslant 0)$,

$\mathrm{Im}(u^p) = L_p(u) = L_p$ $\quad (p \geqslant 0)$,

$L_p(u) \cap M^q(u) = D_p^q(u) = D_p^q$ $\quad (p, q \geqslant 0)$.

$\mathscr{L}(E)$ représente l'algèbre sur K des applications linéaires continues de E en lui-même; $\mathscr{K}(E)$ désigne l'idéal bilatère de $\mathscr{L}(E)$, formé des applications linéaires compactes de E en lui-même — au sens de J. Leray [6] —; $\mathscr{F}(E)$ représente l'idéal bilatère de $\mathscr{L}(E)$, formé des endomorphismes de rang fini de E.

1 — ν-ENDOMORPHISMES

DÉFINITION 1 — *Soit* E *un espace localement convexe séparé sur* K *de dimension infinie, u une application linéaire continue de* E *en lui-même. Nous disons que u est un* ν*-endomorphisme de* E *si c'est un* α*-endomorphisme de* E *qui vérifie la condition suivante :*

(ν) *Il existe un entier* $p \geqslant 0$ *tel que* $\mathrm{Ker}(u^p) = \mathrm{Ker}(u^{p+1})$.

Puisque $u \in \alpha(E)$, pour tout $n \geqslant 0$, u^n est un endomorphisme de E sur $L_n(u)$, $M^n(u)$ est un sous-espace vectoriel de dimension finie et $L_n(u)$ admet un supplémentaire topologique dans E (cfr. [4; cor. prop. 2]).

D'après la condition (ν), u est un ν-endomorphisme de l'espace vectoriel E, au sens de [3; p. 25]; donc il existe un entier $\nu = \nu(u)$ tel que $M^p(u) \neq M^{p+1}(u)$ pour tout $p < \nu$, et $M^p(u) = M^{p+1}(u)$ pour tout $p \geqslant \nu$. Cet entier $\nu(u)$ a été appelé l'ordre du ν-endomorphisme u.

$\nu(E)$ représente l'ensemble de tous les ν-endomorphismes de E; $\nu^p(E)$, celui de tous les ν-endomorphismes de E d'ordre $p \geqslant 0$.

Evidemment $\nu^0(E) = \mu(E)$.

Proposition 1 — *Soit* $u \in \nu^p(E)$ *avec* $p > 0$. *Il existe* $\frac{1}{2}(p-1)(p-2)$ *sous-espaces vectoriels* $(E_k^j)_{1 \leqslant j,\, 0 \leqslant k,\, j+k \leqslant p+1}$ *de* E, *qui ont les propriétés suivantes* :

a) *ils forment une famille linéairement indépendante* ;

b) $E_o^p \neq \{0\}$;

c) E_k^j *est de dimension finie* $(1 \leqslant j,\ 0 \leqslant k,\ j+k \leqslant p)$;

d) E_k^j *admet un supplémentaire topologique dans* E $(1 \leqslant j,\ 0 \leqslant k,\ j+k = p+1)$;

e) $M^j = E_o^j \oplus E_1^j \oplus \ldots \oplus E_{p-j}^j \oplus M^{j-1}$ $\qquad (1 \leqslant j \leqslant p)$;

f) $L_k = E_k^1 \oplus E_k^2 \oplus \ldots \oplus E_k^{p+1-k} \oplus L_{k+1}$ $\qquad (0 \leqslant k \leqslant p)$;

g) *la restriction de* u *à* E_k^j *est un isomorphisme de* E_k^j *sur* E_{k-1}^{j-1} $(2 \leqslant j,\ 0 \leqslant k,\ j+k \leqslant p+1)$;

h) *la restriction de* u *à* L_n *est un monomorphisme de* L_n *dans* L_n, *tel que* $L_{p+n} = L_{p+n-1} \oplus u^n(E_p^1)$ *pour tout* $n \geqslant 0$.

Nous choisissons $\frac{1}{2}p(p+1)$ sous-espaces vectoriels $(E_k^j)_{1 \leqslant j,\, 0 \leqslant k,\, j+k \leqslant p}$ qui vérifient les conditions de [3 ; prop. 15]. Ils sont de dimension finie ; puisque $M^{p-1} = M^p$, $E_o^p = \{0\}$; ils vérifient aussi la condition *e*) de notre proposition et la restriction de u à E_k^j est un isomorphisme de E_k^j sur E_{k-1}^{j-1} $(2 \leqslant j,\ 0 \leqslant k,\ j+k \leqslant p)$.

D'après [2 : prop. 4], D_2^p admet un supplémentaire topologique Q_2^p dans L_2 ; $L_2 - M^p$ admet un supplémentaire topologique Q_1^p dans L_1 et $L_1 - M^p$ admet un supplémentaire topologique E_0^{p-1} dans E. Mais la restriction de u à $E_0^{p-1} \oplus Q_1^p \oplus Q_2^p$ est une application linéaire biunivoque continue de $E_0^{p-1} \oplus Q_1^p \oplus Q_2^p$ sur $Q_1^p \oplus Q_2^p$; de plus, puisque $u \in \nu(E)$, c'est un isomorphisme de $E_0^{p-1} \oplus Q_1^p \oplus Q_2^p$ sur $Q_1^p \oplus Q_2^p$. Cependant $u(E_0^{p-1}) = Q_1^p$ et $u(Q_1^p \oplus Q_2^p) = Q_2^p$. C'est pourquoi, si nous posons $u(E_0^{p-1}) = E_1^p$, nous obtenons que $L_1 - E_1^p \oplus (L_2 - M^p)$ et que la restriction de u à E_0^{p+1} est un isomorphisme de E_0^{p+1} sur E_1^p.

Supposons maintenant que, pour r tel que $1 \leqslant r \leqslant p$, nous ayons prouvé que $L_r = E_r^{p-1-r} \oplus (L_{r-1} - M^p)$ où $u^r(E_0^{p-1}) = E_r^{p-1-r}$, et que la restriction de u à E_{r-1}^{p-2-r} est un isomorphisme de E_{r-1}^{p-2-r} sur E_r^{p-1-r}. Dans ces conditions, nous prouvons que $u(E_r^{p-1-r}) = E_{r-1}^{p-r}$ est un supplémentaire topologique de $L_{r-2} - M^p$ dans L_{r-1}. En effet, soit Q_{r-2}^p un supplémentaire topologique de D_{r-2}^p dans L_{r-2}, Q_{r-1}^p un supplémentaire topologique de $L_{r-2} - M^p$ dans

L_{r-1} ; de tels supplémentaires existent, d'après [2; prop. 4]. La restriction de u à $E_r^{p+1-r} \oplus Q_{r-1}^p \oplus Q_{r-2}^p$ est un isomorphisme de $E_r^{p-1-r} \oplus Q_{r-1}^p \oplus Q_{r-2}^p$ sur $Q_{r-1}^p \oplus Q_{r+2}^p$. Or $u(E_r^{p-1-r}) = Q_{r+1}^p$ et $u(Q_{r+1}^p \oplus Q_{r+2}^p) = Q_{r+2}^p$. D'où E_{r+1}^{p-r} est un supplémentaire topologique de $L_{r-2} + M^p$ dans L_{r+1} et la restriction de u à E_r^{p+1-r} est un isomorphisme de E_r^{p+1-r} sur E_{r+1}^{p-r}.

[4 ; prop. 16] montre d'emblée que les sous-espaces $(E_k^j)_{1 \leqslant j,\, 0 \leqslant k,\, j+k \leqslant p+1}$ vérifient les conditions *e*) et *f*).

Proposition 2 — *Soit* $u \in \nu^p(E)$ *avec* $p > 0$. *On peut choisir deux sous-espaces vectoriels* E_1 *et* E_2 *de* E *et deux endomorphismes* u_1 *et* u_2 *de* E, *qui ont les propriétés suivantes* :

a) $E = E_1 \oplus E_2$ *et* E_1 *est de dimension finie*;

b) $u = u_1 + u_2$ *et* $u_1 \circ u_2 = u_2 \circ u_1 = 0$;

c) u_1 *est un endomorphisme continu de rang fini, nilpotent d'ordre* p; $M^n(u_1) = E_2 \oplus M^n(u)$ *et* $L_n(u_1) = E_1 \cap L_n(u)$ $(n \geqslant 1)$; *la restriction de* u *à* E_1 *est un endomorphisme de rang fini de* E_1, *nilpotent, d'ordre* p, *identique à la restriction de* u *à* E_1; *la restriction de* u *à* E_2 *est l'endomorphisme nul de* E_2;

d) u_2 *est un* ν*-endomorphisme d'ordre* 1; $M^n(u_2) = E_1 (n \geqslant 1)$; $L_n(u_2) = E_2 \cap L_n(u)$ $(1 \leqslant n \leqslant p-1)$ *et* $L_n(u_2) = L_n(u)$ $(n \geqslant p)$; *la restriction de* u_2 *à* E_2 *appartient à* $\mu(E_2)$ *et est identique à la restriction de* u *à* E_2; *la restriction de* u_2 *à* E_1 *est l'endomorphisme nul de* E_1;

e) *Dans la famille des sous-espaces vectoriels de* E, *ordonnée par inclusion,* E_1 *est un élément minimal dans la famille de tous les sous-espaces vectoriels* B *tels que* $u^{-1}(B) \subset B$;

f) *quels que soient* $t_1 \in \mathscr{L}(E)$ *et* $t_2 \in \mathscr{L}(E)$, *les relations* $u = t_1 + t_2$, $t_1(E) \subset E_1$ *et* $t_2(E) \subset E_2$ *impliquent les relations* $u_1 = t_1$ *et* $u_2 = t_2$.

Les résultats purement algébriques de cette proposition ont été prouvés dans [3; prop. 17]. On pose $E_1 = M^p(u)$ et on représente par E_2 la somme directe topologique des sous-espaces vectoriels $(E_k^j)_{1 \leqslant j,\, 0 \leqslant k,\, j+k = p+1}$; p_1 (resp. p_2) désigne la projection continue de E sur E_1 (resp. E_2) le long de E_2 (resp. E_1); $u_1 = u \circ p_1$ et $u_2 = u \circ p_2$.

$p_2 \in \alpha(E)$; d'où $u_2 \in \alpha(E)$ (cfr [4, prop. 1]); c'est pourquoi $u_2 \in \nu^1(E)$.

En tenant compte de la prop. 1, on voit que dans les parties *a*) et *e*) de [3; prop. 17] les sommes directes algébriques sont aussi des sommes directes topologiques.

PROPOSITION 3 — *Soit* $u_1 \in \mathscr{L}(E)$ *et* $u_2 \in \mathscr{L}(E)$ *vérifiant les conditions suivantes :*

a) $u_1 \circ u_2 = u_2 \circ u_1 = 0$;

b) u_1 *est nilpotent d'ordre* p ;

c) $u_2 \in \nu^1(E)$.

Alors $u = u_1 + u_2 \in \nu^q(E)$ *pour* $q \leqslant p$: $M^n(u) = M^n(u_1) \cap M^1(u_2)$ *et* $L_n(u) = L_n(u_1) = L_n(u) - L_n(u_2) = L_n(u_1) \supset L_n(u_2)$ *pour* $1 \leqslant n \leqslant p-1$, *tandis que, pour* $n \geqslant p$, $L_n(u) = L_n(u_2)$ *et* $M^n(u) = M^1(u_2)$.

Les résultats purement algébriques de cette proposition ont été prouvés dans [3; prop. 18]. Comme $u_1 \in \mathscr{F}(E)$ et $u_2 \in \alpha(E)$, il suit que $u \in \alpha(E)$ (cfr [4: prop. 3]) : par conséquent $u \in \nu^1(E)$. Compte tenu du fait que les sous-espaces vectoriels $L_n(u_1)$ sont de dimension finie et que les sous-espaces vectoriels $L_n(u_2)$ sont fermés, les sommes directes algébriques de [3: prop. 18] peuvent être considérées comme des sommes directes topologiques.

PROPOSITION 4 — *Si* $u_1 \in \mathscr{L}(E)$ *et* $u_2 \in \mathscr{L}(E)$ *sont tels que* $u_1 \in \nu(E)$, $u_2 \in \mathscr{F}(E)$ *et* $u_1 \circ u_2 = u_2 \circ u_1$, *alors* $u = u_1 + u_2 \in \nu(E)$.

D'après [4: prop. 3], $u \in \alpha(E)$: d'autre part, selon [3: prop. 19], il existe un entier $p \geqslant 0$ tel que $M^p(u) = M^{p+1}(u)$, ce qui entraîne que $u \in \nu(E)$.

THÉORÈME 1 — Soit $u \in \mathscr{L}(E)$.

a) Pour que $u \in \nu(E)$, *il faut et il suffit que* $u = v_1 + v_2$ *où* $v_1 \in \mu(E)$, $v_2 \in \mathscr{F}(E)$ *et* $v_1 \circ v_2 = v_2 \circ v_1$;

b) Pour que $u \in \nu(E) \cap \left(\bigcap \right) \beta(E)$, *il faut et il suffit que* $v_1 \in \mu(E) \cap \left(\bigcap \right) \beta(E)$;

c) Pour que $u \in \nu(E) \cap \sigma(E)$ *et* $K(u) < 0$, *il faut et il suffit que* $v_1 \in \mu(E) \cap \sigma(E)$ *et* $\mathscr{K}(v_1) < 0$;

d) Pour que $u \in \nu(E) \cap \sigma(E)$ *et* $K(u) = 0$, *il faut et il suffit que* $v_1 \in \omega(E)$.

a) La condition est nécessaire. Nous pouvons passer de suite au cas où $u \in \nu^p(E)$ avec $p > 0$. Alors, dans les notations introduites pour démontrer la proposition 2, nous posons $v_1 = u_2 - p_1$, $v_2 = u_1 - p_1$.

$v_1 \in \alpha(E)$, puisque $u_2 \in \alpha(E)$ et $p_1 \in \mathscr{F}(E)$. De [3: th. 2], il suit que $v_1 \in \mu(E)$, $v_2 \in \mathscr{F}(E)$ et $v_1 \circ v_2 = v_2 \circ v_1$.

Que la condition soit suffisante, c'est là un cas particulier de la prop. 4.

b), *c*) et *d*) sont des conséquences directes de [3; th. 1].

PROPOSITION 5 — *Si* $u \in \nu(E)$ *et* $v \in \nu(E)$ *sont tels que* $u \circ v = v \circ u$, *alors* $u \circ v \in \nu(E)$. *Réciproquement, si* $u \in \mathscr{F}(E)$ *et* $v \in \mathscr{L}(E)$ *sont tels que* $u \circ v = v \circ u \in \nu(E)$, *alors* $u \in \nu(E)$ *et* $v \in \nu(E)$. *En particulier, pour* $n \geqslant 0$, *si* $u \in \nu(E)$ *et* $v \in \mathscr{L}(E)$ *sont tels que* $v^n = u$, *alors* $v \in \nu(E)$.

C'est une conséquence immédiate de [4; prop. 1, prop. 2 et cor. de la prop. 2] ainsi que de [3; prop. 20].

2 — λ-ENDOMORPHISMES

DÉFINITION 1 — *Soit* E *un espace localement convexe séparé sur* K, *de dimension infinie, u une application linéaire continue de* E *en lui-même. u est appelée un* λ-*endomorphisme de* E *si elle est un* β-*endomorphisme qui vérifie la condition suivante*:

(λ) *Il existe un entier* $q \geqslant 0$ *tel que* $\mathrm{Im}(u^q) = \mathrm{Im}(u^{q+1})$.

Puisque $u \in \beta(E)$, pour tout $n \geqslant 0$, u^n est un endomorphisme de E sur $L_n(u)$, $M^n(u)$ est un sous-espace vectoriel de E, qui admet un supplémentaire topologique dans E; $L_n(u)$ est un sous-espace vectoriel fermé de codimension finie dans E. (cfr [4; cor. 2 de la prop. 8].

D'après la condition (λ), u est un λ-endomorphisme de la structure d'espace vectoriel de E, au sens de [3; p. 32]; donc il existe un entier $\lambda = \lambda(u)$ tel que $L_q(u) \neq L_{q+1}(u)$ pour $\lambda < q$ et $L_q = L_{q+1}$ pour $q \geqslant \lambda$. Cet entier $\lambda(u)$ a été appelé l'ordre du λ-endomorphisme u.

$\lambda(E)$ représente l'ensemble de tous les λ-endomorphismes de E; $\lambda_q(E)$, celui de tous les λ-endomorphismes de E, d'ordre $q \geqslant 0$.

On a que $\lambda_0(E) = \pi(E)$.

PROPOSITION 6 — *Soit* $u \in \lambda_q(E)$ *avec* $q > 0$. *Il existe* $\frac{1}{2}(q+1)(q+2)$ *sous-espaces vectoriels* $(E_k^j)_{1 \leqslant j, 0 \leqslant k, j+k \leqslant q+1}$ *de* E, *qui ont les propriétés suivantes*:

a) *ils forment une famille linéairement indépendante*;

b) $E_0^q \neq \{0\}$;

c) E_k^j *est de dimension finie* $(1 \leqslant j,\ 0 \leqslant k,\ j+k \leqslant q)$;

d) E_k^j *admet un supplémentaire topologique dans* E ($1 \leqslant j$, $0 \leqslant k$, $j + k = q + 1$);

e) *la restriction de* u *à* E_k^j *est un isomorphisme de* E_k^j *sur* E_{k+1}^{j-1} ($2 \leqslant j$, $0 \leqslant k$, $j + k \leqslant q + 1$);

f) *la restriction de* u *à* L_q *est un épimorphisme de* L_q *dont le noyau est* E_q^1;

g) $M^j = E_0^j \oplus E_1^j \oplus \ldots \oplus E_{q-j+1}^j \oplus M_{j-1}$ $\quad (1 \leqslant j \leqslant q-1)$;

h) $L_k = E_k^1 \oplus E_k^2 \oplus \ldots \oplus E_k^{q-k} \ominus L_{k+1}$ $\quad (0 \leqslant k \leqslant q-1)$.

Nous choisissons $\frac{1}{2}p(p+1)$ sous-espaces vectoriels $(E_k^j)_{1 \leqslant j,\, 0 \leqslant k,\, j+k \leqslant q}$ qui vérifient les conditions de [3; prop. 15]. Ils sont de dimension finie; puisque $L_{q-1} \neq L_q$, $E_{q-1}^1 \neq \{0\}$; d'où $E_0^q \neq \{0\}$; ils vérifient aussi la condition *h*) de notre proposition et la restriction de u à E_k^j est un isomorphisme de E_k^j sur E_{k+1}^{j-1} ($2 \leqslant j$, $0 \leqslant k$, $j + k \leqslant q$).

D'après [2; prop. 5], il existe un supplémentaire topologique E_r^{q+1-r} de D_q^{r} dans D_q^{q+1-r} ($0 \leqslant r \leqslant q+1$) et la restriction de u à D_q^{q+1-r} ($0 \leqslant r \leqslant q$) est un homomorphisme de D_q^{q+1-r} sur D_q^{q-r} (cfr [3; prop. 22]).

Pour $r = q - 1$, d'après [3; prop. 22], la restriction de u à D_q^2 est un homomorphisme de D_q^2 sur D_q^1 dont le noyau est D_q^1; donc la restriction de u à E_{q-1}^2 est un isomorphisme de E_{q-1}^2 sur $E_q^r = D_q^1$.

Admettons que pour tout p tel que $1 \leqslant p \leqslant q$, on ait prouvé que la restriction de u à E_r^{q+1-r} est un isomorphisme de E_r^{q+1-r} sur E_{r+1}^{q-r} ($p \leqslant r \leqslant q$). Alors on prouvera que la restriction de u à E_{p-1}^{q+2-p} est un isomorphisme de E_{p-1}^{q+2-p} sur E_p^{q+1-p}. En effet, la restriction de u à D_q^{q+2-p} est un homomorphisme de D_q^{q+2-r}, sur D_q^{q+1-r}, tel que sa restriction à $E_{p-1}^{q+2-p} \oplus E_q^{q+1-p} \oplus \ldots \oplus E_{q-1}^2$ soit un isomorphisme de $E_p^{q+2-p} \oplus E_p^{q+1-p} \oplus \ldots \oplus E_{q-1}^2$ sur $E_p^{q+1-p} \oplus E_{p+1}^{q-p} \oplus \ldots \oplus E_q^1$. D'où, suivant l'hypothèse, la restriction de u à E_{p-1}^{q+2-p}, qui est une application linéaire biunivoque de E_{p-1}^{q+2-p} sur E_p^{q+1-p}, est un isomorphisme.

Ainsi la condition *e*) est aussi vérifiée pour $2 \leqslant j$, $0 \leqslant k$, $j + k = q + 1$. Les autres résultats ont déjà établis dans la prop. 22 de[3], où il est clair que les sommes directes algébriques qui s'y trouvent sont aussi des sommes directes topologiques.

PROPOSITION 7 — *Soit* $u \in \lambda_q(E)$, *avec* $q > 0$. *On peut choisir deux sous-espaces vectoriels* E_1 *et* E_2 *de* E *et deux endomorphismes* u_1 *et* u_2 *de* E, *qui ont les propriétés suivantes*:

a) $E = E_1 \oplus E_2$ *et* E_1 *est de dimension finie*;

b) $u = u_1 + u_2$ *et* $u_1 \circ u_2 = u_2 \circ u_1 = 0$;

c) u_1 *est un endomorphisme continu de rang fini, nilpotent d'ordre* q; $M^n(u_1) = E_2 + M^n(u)$ *et* $L_n(u_1) = E_1 \cap L_n(u)$ $(n \geqslant 1)$; *la restriction de* u_1 *à* E_1 *est un endomorphisme de* E_1, *nilpotent d'ordre* q, *identique à la restriction de* u *à* E_1; *la restriction de* u *à* E_2 *est l'endomorphisme nul de* E_2;

d) $u_2 \in \lambda_1(E)$; $M^n(u_2) = E_1 + M^n(u)$ *et* $L_n(u_2) = E_2$ $(n \geqslant 1)$; *la restriction de* u_2 *à* E_2 *appartient à* $\pi(E_2)$, *elle est identique à la restriction de* u *à* E_2; *la restriction de* u_2 *à* E_1 *est l'endomorphisme nul de* E_1;

e) *dans la famille des sous-espaces vectoriels de* E, *ordonnée par inclusion,* E_2 *est un élément maximal dans la famille des sous-espaces vectoriels* B *tels que* $B \subset u(B)$;

f) *quels que soient* $t_1 \in \mathscr{L}(E)$ *et* $t_2 \in \mathscr{L}(E)$, *les relations* $t_1 + t_2 = u$, $t_1(E) \subset E_1$ *et* $t_2(E) \subset E_2$ *impliquent les relations* $u_1 = t_1$ *et* $u_2 = t_2$.

Nous posons $E_2 = L_q(u)$ et nous représentons par E_1 la somme directe topologique des sous-espaces vectoriels $(E_k^j)_{1 \leqslant j,\ 0 \leqslant k,\ j+k \leqslant q}$; p_1(resp. p_2) représentera la projection continue de E sur E_1 (resp. E_2) le long de E_2 (resp. E_1); $u_1 = u \circ p_1$ et $u_2 = u \circ p_2$.

$p_2 \in \beta(E)$; d'où $u_2 \in \beta(E)$ (cfr. [4; cor. 1 de la prop. 8]). Ainsi $u_2 \in \lambda_1(E)$. Il est évident que $u_1 \in \mathscr{F}(E)$.

Les résultats purement algébriques de cette proposition ont été prouvés en [3; prop. 23]; les résultats vectoriels-topologiques sont évidents à partir des deux remarques faites à l'instant.

Proposition 8 — *Soit* $u_1 \in \mathscr{L}(E)$ *et* $u_2 \in \mathscr{L}(E)$, *ayant les propriétés suivantes* :

a) $u_1 \circ u_2 = u_2 \circ u_1 = 0$;

b) u_1 *est nilpotent d'ordre* $q \geqslant 0$;

c) $u_2 \in \lambda_1(E)$.

Dans ces conditions, $u = u_1 + u_2 \in \lambda_p(E)$, *où* $p \leqslant q$; $L_n(u) = L_n(u_1) + L_1(u_2)$ *et* $M^n(u) \cap M^n(u_1) = M^n(u) \cap M^n(u_2) = M^n(u_1) \cap M^n(u_2)$ *pour* $1 \leqslant n \leqslant q - 1$; $L_n(u) = L_1(u_2)$ *et* $M^n(u) = M^n(u_2)$ *pour* $n \geqslant q$.

Les résultats purement algébriques ont déjà été prouvés en [3; prop. 24]. Puisque $u_1 \in \mathscr{F}(E)$ et que $u_2 \in \beta(E)$, il suit que $u \in \beta(E)$ et donc que $u \in \lambda_p(E)$.

Proposition 9 — *Si* $u_1 \in \mathscr{L}(E)$ *et* $u_2 \in \mathscr{L}(E)$ *sont tels que* $u_1 \in \lambda(E)$, $u_2 \in \mathscr{F}(E)$ *et* $u_1 \circ u_2 = u_2 \circ u_1$, *alors* $u = u_1 + u_2 \in \lambda(E)$.

Puisque $u_1 \in \mathcal{Y}(E)$, alors $u \in \mathcal{Y}(E)$. De plus, selon [3; prop. 26], u vérifie la condition (λ). D'où $u \in \lambda(E)$.

THÉORÈME 2 — *Soit* $u \in \mathcal{L}(E)$.

a) Pour que $u \in \lambda(E)$, *il faut et il suffit que* $u = v_1 + v_2$ *ou* $v_1 \in \pi(E)$, $v_2 \in \mathcal{F}(E)$ *et* $v_1 \circ v_2 = v_2 \circ v_1$;

b) Pour que $u \in \lambda(E) \cap \bigcap \alpha(E)$, *il faut et il suffit que* $v_1 \in \pi(E) \cap \bigcap \alpha(E)$;

c) Pour que $u \in \lambda(E) \cap \sigma(E)$ *et* $K(u) > 0$, *il faut et il suffit que* $v_1 \in \pi(E) \cap \sigma(E)$ *et* $\mathcal{K}(v_1) > 0$;

d) Pour que $u \in \lambda(E) \cap \sigma(E)$ *et* $K(u) > 0$, *il faut et il suffit que* $v_1 \in \omega(E)$.

a) La condition est nécessaire. Omettant de considérer le cas où $u \in \pi(E)$, qui est trivial, nous supposons que $u \in \lambda_q(E)$, avec $q > 0$. Alors, dans les notations qui ont servi à la démonstration de la proposition 7, nous posons $v_1 = u_2 + p_1$ et $v_2 = u_2 - p_1$.

$v_1 \in \mathcal{Y}(E)$, puisque $u_2 \in \mathcal{Y}(E)$ et $p_1 \in \mathcal{F}(E)$. Selon [3; th. 3], $v_1 \in \pi(E)$, $v_2 \in \mathcal{F}(E)$ et $v_1 \circ v_2 = v_2 \circ v_1$.

Il suit immédiatement de la prop. 9 que la condition est suffisante.

b), *c*) et *d*) sont des conséquences directes de [3; th. 1].

PROPOSITION 10 — *Si* $u \in \lambda(E)$ *et* $v \in \lambda(E)$ *sont tels que* $u \circ v = v \circ u$, *alors* $u \circ v \in \lambda(E)$. *Réciproquement, si* $u \in \mathcal{L}(E)$ *et* $v \in \mathcal{L}(E)$ *sont tels que* $u \circ v = v \circ u \in \lambda(E)$, *alors* $u \in \lambda(E)$ *et* $v \in \lambda(E)$. *En particulier, pour tout* $n \geqslant 0$, *si* $u \in \lambda(E)$ *et* $v \in \mathcal{L}(E)$ *sont tels que* $v^n = u$, *alors* $v \in \lambda(E)$.

Elle est immédiate à partir de la prop. 7 et du cor. 2 de la prop. 8 dans [4] ainsi que de la prop. 26 dans [3].

PROPOSITION 11 — *Soit* (F; G) *un couple d'espaces vectoriels sur le corps* K *des nombres réels ou complexes, qui sont en dualité; soit u une application linéaire de* F *en lui-même, continue pour la topologie* $\sigma(F; G)$.

a) Pour que $u \in \lambda_q(F)$ *pour la topologie* $\sigma(F; G)$ *sur* F, *il faut et il suffit que sa transposée* ${}^t u \in \nu^q(G)$ *pour la topologie* $\sigma(G; F)$ *sur* G;

b) *Pour que* $u \in \nu^p(F)$ *pour la topologie* $\sigma(F; G)$ *sur* F, *il faut et il suffit que sa transposée* ${}^t u \in \lambda_p(G)$ *pour la topologie* $\sigma(G; F)$ *sur* G.

En effet *a*) si $u \in \lambda_q(F)$, $u \in \beta(F)$ et $L_p(u) = L_{p+1}(u)$ pour $p \geqslant q$. D'où ${}^t u \in \alpha(G)$ pour la topologie $\sigma(G; F)$ (cfr. [4; prop. 9]) et $M^p({}^t u) = M^{p+1}({}^t u)$ pour $p \geqslant q$. Donc ${}^t u$ est un ν-endomorphisme d'ordre $\leqslant q$.

Réciproquement, si ${}^t u \in \nu^q(G)$, alors ${}^t u \in \alpha(G)$ et $M^p({}^t u) = M^{p+1}({}^t u)$ pour $p \geqslant q$. D'où $u \in \beta(E)$ pour la topologie $\sigma(F; G)$ et $L_p(u) = L_{p+1}(u)$ pour $p \geqslant q$. Donc u est un λ-endomorphisme d'ordre $\leqslant q$.

Ces deux remarques prouvent la partie *a*) de la proposition. *b*) est la duale de *a*).

Corollaire 1 — *Soit* E *un espace localement convexe séparé* (*réel ou complexe*), E′ *son dual topologique*, $u \in \mathscr{L}(E)$.

a) *Si* $u \in \lambda_q(E)$ *pour la topologie initiale sur* E, *alors* $u \in \lambda_q(E)$ *pour la topologie affaiblie* $\sigma(E, E')$ *et* ${}^t u \in \nu^q(E')$ *pour la topologie* $\sigma(E', E)$.

b) *Si* $u \in \nu^p(E)$ *pour la topologie initiale sur* E, *alors* $u \in \nu^p(E)$ *pour la topologie affaiblie* $\sigma(E, E')$ *et* ${}^t u \in \lambda_p(E')$ *pour la topologie* $\sigma(E', E)$.

Corollaire 2 — *Soit* E *un espace de Fréchet*, E′ *son dual topologique*, $u \in \mathscr{L}(E)$.

a) *Les trois propriétés suivantes sont équivalentes* :

α) $u \in \lambda_q(E)$ *pour la topologie initiale sur* E;

β) $u \in \lambda_q(E)$ *pour la topologie* $\sigma(E, E')$;

γ) ${}^t u \in \nu^q(E')$ *pour la topologie* $\sigma(E', E)$.

b) *Les trois propriétés suivantes sont équivalentes* :

α) $u \in \nu^p(E)$ *pour la topologie initiale sur* E;

β) $u \in \nu^p(E)$ *pour la topologie* $\sigma(E, E')$;

γ) ${}^t u \in \lambda_p(E')$ *pour la topologie* $\sigma(E', E)$.

Corollaire 3 — *Soit* E *un espace de Banach*, E′ *son dual topologique*, $u \in \mathscr{L}(E)$.

a) *Pour que* $u \in \lambda_q(E)$, *il faut et il suffit que* ${}^t u \in \nu^q(E')$ *pour la topologie forte sur* E′;

b) *Pour que* $u \in \nu^p(E)$, *il faut et il suffit que* ${}^t u \in \lambda_p(E')$ *pour la topologie forte sur* E′.

3 — Endomorphismes de Riesz

Les endomorphismes d'un espace vectoriel localement convexe séparé, qu'en [2] nous avons appelés endomorphismes de Riesz, sont les éléments de $\lambda(E) \cap \nu(E)$. Nous désignons par $\rho(E)$ l'ensemble de tels endomorphismes. La proposition suivante complète la proposition 8 de [2] ainsi qu'une proposition donnée par G. Köthe [5, Satz 8].

Proposition 12 — *Soient u_1 et u_2 deux applications linéaires continues d'un espace localement convexe séparé* E *en lui-même, vérifiant les conditions suivantes* :

a) $u_1 \in \rho(E)$;

b) $u_2 \in \mathscr{K}(E)$;

c) $u_1 \circ u_2 = u_2 \circ u_1$

Dans ce cas, $u = u_1 + u_2 \in \rho(E)$.

(*i*) Si $u_2 \in \mathscr{F}(E)$, on retrouve la proposition 8 de [2].

(*ii*) Si $u_2 \in K(E)$ n'est pas un endomorphisme de rang fini, on suppose d'abord que $u_1 \in \omega(E)$. Alors, d'après H. Schaefer [8; Satz 15], $u \in \sigma(E)$ et $K(u) = 0$. Si donc on prouve qu'il existe un entier $p \geqslant 0$ tel que $M^p(u) = M^{p+1}(u)$, on aura montré que $u \in \rho(E)$.

Procédant par l'absurde, on suppose que pour tout $n \geqslant 1$, $M^n(u) \neq M^{n+1}(u)$. Or cette hypothèse conduit à une contradiction.

En effet, puisque $u_2 \in \mathscr{K}(E)$, il existe un voisinage convexe équilibré U de 0 dans E pour lequel $u_2(U)$ est relativement compact dans E.

En vertu de l'hypothèse, puisque, pour tout $n \geqslant 1$, $M^n(u)$ est de dimension finie, il existe $x_n \in M^n(u) \cap U$ tel que $x_n \notin M^{n-1}(u) + U$.

Du fait que $u_1 \circ u_2 = u_2 \circ u_1$, il suit que $u^n \circ u_1 = u_1 \circ u^n$ pour tout $n \geqslant 0$ et $u_1(M^n(u)) \subset M^n(u)$. Réciproquement, si $x \in M^n(u)$, puisque u_1 applique E sur lui-même, il existe $y \in E$ tel que $u_1(y) = x$; alors $u^n(x) = u^n(u_1(y)) = u_1(u^n(y)) = 0$; or u_1 est biunivoque, d'où $u^n(y) = 0$, ce qui entraîne que $M^n(u) \subset u_1(M^n(u))$. C'est pourquoi $u_1(M^n(u)) = M^n(u)$ pour tout $n \geqslant 0$. Il suit que la relation $x_n \notin M^{n-1}(u) + U$ entraîne la relation $u_1(x_n) \notin M^{n-1}(u) + u_1(U)$ $(n \geqslant 1)$.

Soit m un entier fixe arbitrairement choisi $\geqslant 1$. Pour tout $n > m$, on a $x_m \in M^m(u) \subset M^{n-1}(u)$, $u(x_m) \in M^{m-1}(u) \subset M^{n-1}(u)$, $u(x_n) \in M^{n-1}(u)$ $u_1(x_m) \in M^{n-1}(u)$. Puisque $u_1(x_n) \notin M^{n-1}(u) + u_1(U)$, $u_1(x_n) \notin u_1(x_m) - u(x_m) + u(x_m) + u_1(U)$, c'est-à-dire que $u_2(x_m) - u_2(x_n) \notin u_1(U)$.

Donc, puisque $u_1(U)$ est un voisinage de 0 dans E, la suite $(u_2(x_n))_{n\geqslant 1}$ n'a pas de point d'adhérence dans E.

D'autre part, $x_n \in U$ et donc $u_2(x_n) \in u_2(U)$. La suite $(u_2(x_n))_{n\geqslant 1}$ étant contenue dans une partie relativement compacte de E, a un point d'adhérence.

(*iii*) Reste à envisager le cas général où $u_1 \in \rho(E)$ est d'ordre $p \geqslant 1$ et $u_2 \in \mathscr{K}(E)$.

Du fait que u_1 et u_2 commutent, il résulte que $u_2(M^n(u_1)) \subset M^n(u_1)$ et $u_2(L_n(u_1)) \subset L_n(u_1)$ pour tout $n \geqslant 1$.

Soit q la projection continue de E sur $L_p(u_1)$ le long de $M^p(u_1)$. Tout $x \in E$ se décompose d'une manière et d'une seule en la somme $x = x_L + x_M$ avec $x_M \in M^p(u_1)$ et $x_L \in L_p(u_1)$. C'est pourquoi $q(u_2(x)) = q(u_2(x_M)) + q(u_2(x_L)) = u_2(x_L)$ et $u_2(q(x)) = u_2(x_L)$. D'où $u_2 \circ q = q \circ u_2$. Cette dernière relation implique que $u_1 + (u_2 \circ q)$ commute avec $u_2 \circ (e - q)$, où e représente l'automorphisme identique de E : en effet, $(u_1 + (u_2 \circ q)) \circ (u_2 \circ (e-q)) = u_1 \circ u_2 \circ (e-q)$; $(u_2 \circ (e-q)) \circ (u_1 + (u_2 \circ q)) = u_2 \circ (e-q) \circ u_1$. D'autre part, $u_1 \circ u_2 \circ (e - q) = u_2 \circ u_1 \circ (e-q) = u_2 \circ (e-q) \circ u_1$, car $u_1 \circ q = q \circ u_1$. Il est évident que $(u_2 \circ (e - q)) \in \mathscr{F}(E)$. Donc si on prouve que $(u_1 + (u_2 \circ q)) \in \rho(E)$, il résultera de (*i*) que $u = u_1 + u_2 \in \rho(E)$.

Or $u_2 \circ q \in \mathscr{K}(E)$. D'où par [8; Satz 15], $u_1 + u_2 \circ q \in \sigma(E)$ et $\mathscr{K}(u)] = 0$. Pour prouver que $u_1 + u_2 \circ q \in \rho(E)$, il faut et il suffit par conséquent de prouver que $u_1 + (u_2 \circ q) \in \nu(E)$.

Or $u_1 \circ (u_2 \circ q) = (u_2 \circ q) \circ u_1$. D'où en appliquant (*ii*) à la restriction de u_1 et à la restriction de $u_2 \circ q$ à $L_p(u_1)$, on obtient que la restriction de $u_1 + u_2 \circ q$ à $L_p(u_1)$ est un endomorphisme de Riesz de $L_p(u_1)$; soit r l'ordre de cet endomorphisme de Riesz.

Compte tenu du fait que les applications u_1, u_2 et q commutent deux à deux, on observe que, pour tout $n \geqslant 1$.

$M^n(u_1 + (u_2 \circ q)) \subset M^n(u_1) \oplus M^n((u_1 + (u_2 \circ q)) \mid L_q(u_1))$.

Par conséquent, quel que soit $n \geqslant 1$,

$M^n(u_1 + (u_2 \circ q)) \subset M^p(u_1) \oplus M^r((u_1 + (u_2 \circ q)) \mid L_q(u_1))$,

ce qui prouve que les sous-espaces vectoriels $M^n(u_1 + (u_2 \circ q))$ forment une suite croissante de sous-espaces vectoriels de dimension finie, dont la dimension ne peut excéder

$$\dim M^p(u_1) + \dim M^r((u_1 + (u_2 \circ q)) \mid L_q(u_1))$$

Ainsi donc, elle ne contient qu'un nombre fini d'éléments distincts et $u_1 + (u_2 \circ q) \in \nu(E)$.

Cette dernière proposition permet de préciser la caractérisation donnée dans [2; th. 1].

THÉORÈME 3 — *Soit* E *un espace localement convexe séparé,* $u \in \mathscr{L}(E)$. *Les trois propositions suivantes sont équivalentes* :

a) $u \in \rho(E)$;

b) $u = v_1 + v_2$ *où* $v_1 \in \omega(E)$, $v_2 \in \mathscr{F}(E)$ *et* $v_1 \circ v_2 = v_2 \circ v_1$;

c) $u = v_1 + v_2$ *où* $v_1 \in \omega(E)$, $v_2 \in \mathscr{K}(E)$ *et* $v_1 \circ v_2 = v_2 \circ v_1$.

a) $\Rightarrow$ *b*), comme on l'a prouvé dans [2; th. 1].

b) $\Rightarrow$ *c*), puisque $\mathscr{F}(E) \subset \mathscr{K}(E)$.

c) $\Rightarrow$ *a*), c'est en effet un cas particulier de la proposition 12.

REFERENCES

[1] A. DEPRIT, Endomorphismes de Riesz, *Ann. Soc. Scient. Bruxelles*, **70** (1956), 165-184.

[2] A. DEPRIT, Sous-espaces vectoriels d'un espace vectoriel topologique séparé, *Bull. Cl. Sc. Acad. Roy. Belg.*, **48** (1957), 106-113.

[3] A. DEPRIT, Quelques classes d'homomorphismes d'espaces vectoriels, *Ann. Soc. Scient. Brux.*, **71** (1957), 6-43.

[4] A. DEPRIT, Quelques classes d'homomorphismes d'espaces localement convexes séparés, *Bull. Cl. Sc. Acad. Roy. Belg.*, **48** (1957.)

[5] G. KOETHE, Zur Theorie der Kompakten Operatoren in lokalkonvexen Räumen, *Port. Math.*, **13** (1954), 97-104.

[6] J. LERAY, Valeurs propres et vecteurs propres d'un endomorphisme complètement continu d'un espace vectoriel à voisinages connexes, *Acta Scient. math. Szeged* **12** (1950), 177-186.

[7] F. RIESZ, Ueber lineare Funktionale Gleichungen, *Acta math.*, **41** (1918), 71-98.

[8] H. SCHAEFER, Ueber singuläre Integralgleichungen und eine Klasse von Homomorphismen in lokalkonvexen Räumen, *Math. Zeitschr.*, **66** (1956), 147-163.

Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, Tome **71**, n°2, p. 102-127

Deuxième Section

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Spectre Raman et spectre infrarouge des molécules de Deutéroéthanes

PAR

R. VAN RIET

Sommaire

Les attributions que nous avions proposées jusqu'à ce jour pour les vibrations fondamentales des molécules de deutéroéthanes ont été complétées et vérifiées.

Dans le présent travail nous avons pu, d'abord, utiliser certaines données nouvelles, telles que des fréquences de combinaisons ou d'harmoniques; ensuite, nous avons obtenu des mesures plus précises des raies Raman gaz en utilisant un tube à réflexions multiples; enfin, les progrès théoriques récents au sujet des règles de sommes, nous ont permis l'usage de certains critères de vérification des attributions, auxquels nous avons joint la règle du produit isotopique.

Introduction

Nous avons entrepris depuis plusieurs années l'étude des molécules de deutéroéthanes CH_3-CH_2D, CH_2D-CH_2D, CH_3-CD_3, CD_2H-CD_2H, CD_3-CD_2H et nous avons fait connaître nos résultats ainsi que certaines attributions dans des publications dont la liste complète a été citée dans notre dernier travail ([1]).

Il nous a semblé nécessaire de reprendre la discussion des attributions que nous avions proposées dans ces différents travaux afin de tenir compte, d'une part de l'apport de quelques résultats expérimentaux nouveaux qui nous ont donné certaines confirmations, et d'autre part, afin de pouvoir appliquer avec succès à l'ensemble de toutes nos attributions les règles de sommes et la règle du produit isotopique.

L'étude détaillée et complète de nos spectres a fait l'objet de notre dissertation de doctorat ([2]).

Technique expérimentale

Les précisions concernant les techniques employées pour les différentes sortes de spectres ont été décrites antérieurement (1). Nous avons cependant modifié la méthode d'obtention des spectres Raman des produits à l'état gazeux en utilisant une tube à réflexions multiples, de construction analogue à celle que décrit Stoicheff (3). Ce tube permet de travailler sous une pression de l'ordre d'une atmosphère et fournit des raies Raman très fines.

Dans le domaine infrarouge où nous utilisons le spectrographe Perkin Elmer, nous avons obtenu des fréquences harmoniques et des fréquences de combinaisons appartenant à l'intervalle 3000 à 8000 cm^{-1}.

§ 1 — Molécule CH_3-CH_2D

1° *Résultats*

TABLEAU 1

Tableau récapitulatif des fréquences de CH_3-CH_2D *de* 700 à 3000 cm^{-1}

Infrarouge			Raman	
Réseau		Perk. Elmer	Ram. gaz	Ram. liquide
Posey et Barker	Nos mesures	Nos mesures	Nos mesures	Nos mesures
—	2993.65	—	—	—
2981.07	2980.38	2982	—	~2970
2952.93	2953.05	2952	2954	2938
2948.86	2948.27	—	2950	2938
2896.87	2896.57	2896	2897	2884
2892.33	2892.01	—	—	—
2753.53	—	2753	—	2740
2595.63	—	2595	—	—
2281.11	—	2280	—	—
2180.55	—	2180	2182	2174
1468.55	—	1470	—	1460
1388.42	—	1388	—	1384
1311.73	—	1312	—	1305
1309.76	—	—	—	—
1159.00	—	1161	—	1157
1121.95	—	1124	—	1117
—	—	981	978	978
804.62	804.47	805	—	805
715.18	715.00	716	—	717

Le tableau 1 résume nos résultats et permet de les comparer à ceux de L. R. Posey et E. F. Barker ([4]). Ce tableau couvre l'intervalle 700 à 3000 cm^{-1} ; les fréquences harmoniques et les fréquences de combinaisons sont données plus loin.

2° *Attributions*

Les fréquences que nous avons retenues comme fréquences fondamentales pour CH_3-CH_2D figurent au tableau 2. Les fréquences surmontées d'un trait horizontal donnent le niveau non perturbé qui correspond à l'observation d'un doublet Fermi. Les fréquences portant un astérisque ont été déterminées, soit à partir de fréquences de combinaisons, soit par la règle du produit isotopique. En plus des fréquences fondamentales de CH_3-CH_2D, le tableau 2 donne aussi les fréquences des molécules CH_3-CH_3, CD_3-CD_2H et CD_3-CD_3 : on a ainsi sous les yeux toutes les fréquences dont nous nous sommes servis pour les règles de sommes et pour la règle du produit isotopique.

TABLEAU 2

Tableau récapitulatif des attributions pour C_2H_5D *et* C_2D_5H

	C_2H_6	CH_3-CH_2D		CD_3-CD_2H		C_2D_6
		modes A′	modes A″	modes A′	modes A″	
1	$\overline{2944}$	$\overline{2944}$		$\overline{2100}$		$\overline{2100}$
2	1400*	1388		1158*		1158
3	993	978		864		852
4	290*		285*		201*	200*
5	$\overline{2944}$	$\overline{2944}$		$\overline{2100}$		$\overline{2100}$
6	1379	1379*		1073		1072
7	2995	2980	2994	2268	2237	$\overline{2229}$
8	1472	1470	1312	1134	1309	1082
9	821	715	805	599	631	594
10	2970	2180	2970	2950	2229	2225
11	1460	1310	1460	1301	1056	1055
12	1190 *	1159	1122	1007	970	970

3° *Vérification des attributions par les règles de sommes*

Nous appliquerons séparément aux modes A′ et aux modes A″

une règle de somme qui peut être schématisée par :

$$\Sigma\nu(C_2H_6 + C_2D_6) = \Sigma\nu(C_2H_5D + C_2D_5H) .$$

Nous ferons donc usage des fréquences de vibrations de la molécule CD_3-CD_2H dont la symétrie est la même que celle de la molécule CH_3-CH_2D.

Pour les modes A″ nous obtenons :

$\Sigma\nu(C_2H_5D + C_2D_5H) = 19581$; $\Sigma\nu(C_2H_6 + C_2D_6) = 19553$.

Le nombre total de fréquences qui interviennent est 28. Pour les modes A′, nous obtenons :

$\Sigma\nu(C_2H_5D + C_2D_5H) = 36.001$; $\Sigma\nu(C_2H_6 + C_2D_6) = 36.005$.

Le nombre total de fréquences qui interviennent est 44.

En remplaçant dans les sommes précédentes ν par ν^2, on a :
pour les modes A″ : $\Sigma\nu^2(C_2H_5D + C_2D_5H) = 37.806.703$
$\Sigma\nu^2(C_2H_6 + C_2D_6) = 37.800.101$
Pour les modes A′ : $\Sigma\nu^2(C_2H_5D + C_2D_5H) = 71.739.767$
$\Sigma\nu^2(C_2H_6 + C_2D_6) = 71.894.015$.

4° *Vérification des attributions par les rapports isotopiques*

Nous considérons uniquement les molécules CH_3-CH_3 et CH_3-CH_2D. Le classement des fréquences se fait, comme pour l'application des règles de sommes, en modes A′ et en modes A″.

Modes A″

$$\frac{(\nu_4\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})^i\ CH_3\text{-}CH_2D}{(\nu_4\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})\ CH_3\text{-}CH_3} = \sqrt{\frac{^mH\ {}^MCH_3\text{-}CH_2D}{^mD\ {}^MCH_3\text{-}CH_3}\ \frac{I_x^i\ I_y^i}{I_x\ I_y}}$$

Rapport expérimental : 0,809518 Rapport théorique : 0,791339

Modes A′

$$\frac{(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_5\nu_6\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})^i\ CH_3\text{-}CH_2D}{(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_5\nu_6\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})\ CH_3\text{-}CH_3} = \frac{^mH\ {}^MCH_3\text{-}CH_2D}{^mD\ {}^MCH_3\text{-}CH_3}\sqrt{\frac{I_z^i}{I_z}}$$

Rapport expérimental : 0,541998 Rapport théorique : 0,540204

Une nouvelle vérification de l'attribution des fréquences aux modes de vibrations propres de CH_3-CH_2D sera donnée au § 5, lorsque nous vérifierons en même temps l'attribution des fréquences que nous proposons pour les modes normaux de la molécule CD_3-CD_2H.

5° *Interprétation des raies de combinaison*

$\sim$*7215* : $\nu_1(A') + \nu_{10}(A'') + \nu_{11}(A') = \overline{2944} + 2970 + 1310 = 7224$
$\sim$*6350* : $\nu_7(A'') + \nu_{10}(A') + \nu_{12}(A'') = 2994 + 2180 + 1159 = 6333$
5925 : $\nu_1(A') + \nu_7(A') = 2944 + 2980 = 5924$
5775 : $\nu_7(A'') + \nu_8(A') + \nu_{11}(A') = 2994 + 1470 + 1310 = 5774$
5524 : $2\,\nu_2(A') + 2\,\nu_6(A') = 2 \times 1388 + 2 \times 1379^* = 5534$
5160 : $\nu_7(A') + \nu_{10}(A') = 2980 + 2180 = 5160$
4915 : $\nu_7(A'') + \nu_9(A'') + \nu_{12}(A'') = 2994 + 805 + 1122 = 4921$
4400 : $\nu_1(A') + \nu_{11}(A'') = \overline{2944} + 1460 = 4404$
4360 : $\nu_6(A') + \nu_7(A') = 1379^* + 2980 = 4359$
4305 : $\nu_7(A'') + \nu_{11}(A') = 2994 + 1310 = 4304$
4113 : $\nu_7(A'') + \nu_{12}(A'') = 2994 + 1122 = 4116$
4099 : $\nu_1(A') + \nu_{12}(A') = \overline{2944} + 1159 = 4103$
3730 : $\nu_3(A') + 2 \times \nu_6(A') = 978 + 2 \times 1379^* = 3736$
3670 : $\nu_2(A') + \nu_{12}(A') + \nu_{12}(A'') = 1388 + 1159 + 1122 = 3669$
3623 : $\nu_6(A') + 2 \times \nu_{12}(A'') = 1379^* + 2 \times 1122 = 3623$
3485 : $\nu_{10}(A') + \nu_{11}(A') = 2180 + 1310 = 3490$
3460 : $2 \times \nu_4 + \nu_9(A') + \nu_{10}(A') = 2 \times 285^* + 715 + 2180 = 3465$
3230 : $\nu_1(A') + \nu_4(A'') = \overline{2944} + 285^* = 3229$
3204 : $\nu_4(A'') + 2 \times \nu_{11}(A'') = 285^* + 2 \times 1460 = 3205$
2885 : $2 \times \nu_9(A') + \nu_{11}(A'') = 2 \times 715 + 1460 = 2890$
2873 : $\nu_4(A'') + \nu_8(A') + \nu_{12}(A'') = 285^* + 1470 + 1122 = 2877$
2753 : $2 \times \nu_6(A') = 2 \times 1379^* = 2758$
2775 : $2 \times \nu_2(A') = 2 \times 1388 = 2776$
2595 : $\nu_8(A') + \nu_{12}(A'') = 1470 + 1122 = 2592$
2430 : $\nu_{11}(A') + \nu_{12}(A'') = 1310 + 1122 = 2432$
2280 : $\nu_{12}(A') + \nu_{12}(A'') = 1159 + 1122 = 2281$
$\sim$*1715* : $\nu_4(A'') + 2 \times \nu_9(A') = 285^* + 2 \times 715 = 1715$.

Eu égard à nos attributions antérieures, on constatera que nous avons attribué à $\nu_2(A')$ la fréquence 1388 cm^{-1} alors que précédemment, à la suite de Posey et Barker, nous l'avions attribuée à $\nu_6(A')$. Notre nouvelle identification respecte la loi de Rayleigh ainsi que les critères de vérification donnés ci-dessus; de plus, elle se trouve confirmée par le nouveau spectre Raman de CH_3-CH_3 obtenu par Romanko et ses collaborateurs ([5]) qui observent $\nu_2(A_{1g})$ de CH_3-CH_3 à 1388,4 cm ^{1}; nous ferons aussi remarquer, que la fréquence 1388 cm^{-1} apparaît dans le spectre infrarouge de CH_3-CD_3, ce qui montre bien qu'il s'agit d'une vibration qui affecte principalement le groupe -CH_3.

TABLEAU 3

Tableau récapitulatif des fréquences observées entre 600 *et* 3000 cm $^{-1}$ *dans* CH_2D-CH_2D

Infrarouge		Raman	
Réseau	Perkin Elmer	Raman gaz	Raman liquide
2978.85			
2975.31	2974		
		(2970)	2954
~2967		(2967)	2954
2951.75		2951	2939
2948.20			
2945.72	2945	2945	2933
	2883	2885	2878
		2875	2861
	2775		
	2608		
	2592		
	2583		
	2422		
	2334		
		(2259)	2249
	~2240	(2238)	2228
2191.81	2190		
2181.22	2180	2182	2176
	2012		
	1858		
	1790		
	1700		
	1460		
	1448	(1448)	1444
			1437
			1392 ?
	~1320		1321
	1313		
	1290		~1300
			1282
	1124		
	1116	(1116)	1112
			1067
			1053
1045.96	1045		
1043.60			1043 ?
	978		978
		971	971
	968		
		903	903
	805		~800 ?
790.55	791		
743.92	746		
~715			715

§ 2 — Molécules $CH_2D\text{-}CH_2D$

1° *Résultats*

Les fréquences que nous avons observées dans les spectres Raman et dans les spectres infrarouges sont données au tableau 3.

TABLEAU 4

Tableau récapitulatif des attributions pour $C_2H_4D_2(C_{2h})$ *et* $C_2D_4H_2(C_{2h})$

	C_2H_6	$C_2H_4D_2$ (C_{2h})		$C_2D_4H_2$ (C_{2h})		C_2D_6
		modes A_g modes B_g act. Ram. in. I. R.	modes A_u modes B_u act. I. R. in. Ram.	modes A_g modes B_g act. Ram. in. I. R.	modes A_u modes B_u act. I. R. in. Ram.	
1	$\overline{2944}$	2945		2164		$\overline{2100}$
2	1400*	1392		1320		1158
3	993	970		891		852
4	290*		246*		231*	200*
5	$\overline{2944}$		2948		2182	$\overline{2100}$
6	1379		1124		1120	1072
7	2995		2979 2192		2136 2948	$\overline{2229}$
8	1472		1313 1460		1107 1309	1082
9	821		791 744		720 635	594
10	2970	2259 2970		2941 2240		2225
11	1460	1282 1437		1116 1302		1055
12	1190*	1053 1067		1061 943		970

Fréquence surmontée de trait horizontal = niveau non perturbé pour lequel on observe un doublet Fermi.

Fréquence suivie de * = déduite de raie de combinaison ou de rapports isotopiques.

Certaines fréquences ont été effectivement observées à l'état liquide mais n'apparaissent pas dans le spectre Raman du produit gazeux : dans ce cas, le décalage gaz-liquide a été estimé et ces fréquences ont été mises entre parenthèses dans la colonne « Raman gaz ».

2° *Attributions*

Nous rappellerons d'abord que si l'on admet pour CH_3-CH_3 la symétrie D_{3d} (modèle étoile), la substitution de deux atomes H par deux atomes D conduit à la formation deux molécules CH_2D-CH_2D isomères, de symétries respectives C_{2h} et C_2. On trouvera au tableau 4 les attributions que nous proposons pour les vibrations propres de CH_2D-$CH_2D(C_{2h})$; nous y avons repris également les fréquences de CH_3-CH_3, CD_3-CD_3 et CD_2H-CD_2H (C_{2h}) dont nous nous servons dans les vérifications des attributions. Le tableau 5 donne les attributions de CH_2D-CH_2D (C_2).

TABLEAU 5

Tableau récapitulatif des attributions pour $C_2H_4D_2(C_2)$ *et* $C_2D_4H_2(C_2)$

	C_2H_6	$C_2H_4D_2(C_2)$		$C_2D_4H_2(C_2)$		C_2D_6
		modes A act. Ram. act. I. R.	modes B act. Ram. act. I. R.	modes A act. Ram. act. I. R.	modes B act. Ram. act. I. R.	
1	2944	2945		2146		2100
2	1400*	1392*		1340		1158
3	993	978		900		852
4	290*	254*		246*		200*
5	2944		2951		2196	2100
6	1379		1116		1109	1072
7	2995	2975	2181	2157	2958	2229
8	1472	1321	1448	1133	1321	1082
9	821	715	805	651	618	594
10	2970	2238	2967	2954	2229	2225
11	1460	1290	1448	1070	1282	1055
12	1190*	1043	1045	1060	1008	970

3° *Vérification des attributions pour* CH_2D-CH_2D (C_{2h}) par *les règles de sommes*

L'application des règles de sommes doit se faire séparément pour chacune des familles de symétrie de C_{2h}.

Le schéma général de contrôle peut se noter :

$$\Sigma\nu(C_2H_4D_2 + C_2D_4H_2) = \Sigma\nu(C_2H_6 + C_2D_6)$$

Modes B_g

$\Sigma\nu(C_2H_6 + C_2D_6) = 9870$; $\Sigma\nu(C_2H_4D_2 + C_2D_4H_2) = 9959$; écart 1 %.
$\Sigma\nu^2(C_2H_6 + C_2D_6) = 19.373.150$
$\Sigma\nu^2(C_2D_4H_2 + C_2H_4D_2) = 19.626.411$ Ecart 2,3 %.

Modes A_u

$\Sigma\nu(C_2H_6 + C_2D_6) = 9683$
$\Sigma\nu(C_2H_4D_2 + C_2D_4H_2) = 9523$ Ecart 1,7 %
$\Sigma\nu^2(C_2H_6 + C_2D_6) = 18.426.951$
$\Sigma\nu^2(C_2H_4D_2 + C_2D_4H_2) = 17.644.313$ Ecart 4,2 %

Modes B_u

$\Sigma\nu(C_2H_6 + C_2D_6) = 16.688$
$\Sigma\nu(C_2H_4D_2 + C_2D_4H_2) = 16.662$ Ecart 0,16 %
$\Sigma\nu^2(C_2H_6 + C_2D_6) = 34.430.812$
$\Sigma\nu^2(C_2H_4D_2 + C_2D_4H_2) = 34.267.014$ Ecart 0,5 %

Modes A_g

$\Sigma\nu(C_2H_6 + C_2D_6) = 19.317$
$\Sigma\nu(C_2H_4D_2 + C_2D_4H_2) = 19.394$ Ecart 0,4 %
$\Sigma\nu^2(C_2H_6 + C_2D_6) = 37.463.203$
$\Sigma\nu^2(C_2H_4D_2 + C_2D_4H_2) = 37.646.838$ Ecart 0,5 %

4° *Contrôle des attributions pour* $CH_2D\text{-}CH_2D(C_{2h})$ *par les rapports isotopiques*

Modes B_g

$$\frac{(\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})^i C_2H_4D_2}{(\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})C_2H_6} = \sqrt{\frac{^mH\, I_x^i\, I_y^i}{^mD\, I_x\, I_y}}$$

Rapport expérimental : 0.882514 Rapport théorique : 0.847663
Ecart : 3,9 %

Modes A_u

$$\frac{(\nu_4\nu_7\nu_8\nu_9)^i C_2H_4D_2}{(\nu_4\nu_7\nu_8\nu_9)\ C_2H_6} = \sqrt{\frac{^mH\ ^MC_2H_4D_2}{^mD\ ^MC_2H_6}}$$

Rapport expérimental : 0,725105 Rapport théorique : 0.730684
Ecart — 0.7 %

Modes B_u

$$\frac{(\nu_5\nu_6\nu_7\nu_8\nu_9)^1C_2H_4D_2}{(\nu_5\nu_6\nu_7\nu_8\nu_9)\ C_2H_6} = \frac{^mH}{^mD} \times \frac{^MC_2H_4D_2}{^MC_2H_6}$$

Rapport expérimental : 0.536920 Rapport théorique : 0.533897

Ecart : 0.5 %

Modes A_g

$$\frac{(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})^1C_2H_4D_2}{(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})\,C_2H_6} \quad \frac{^mH}{^mD}\sqrt{\frac{I_z'}{I_z}}$$

Rapport expérimental : 0.574193 Rapport théorique : 0.545501

Ecart : 5 %

5° *Contrôle des attributions des fréquences de* $CH_2D\text{-}CH_2D$ (C_2) *par règles de sommes*

L'application des règles de sommes doit se faire séparément pour chacune des deux familles de symétrie A et B de (C_2).

Modes A

$\Sigma\nu(C_2H_6 + C_2D_6) = 29.001$

$\Sigma\nu(C_2H_4D_2 + C_2D_4H_2) = 28.808$ Ecart : 0.66 %

$\Sigma\nu^2(C_2H_6 + C_2D_6) = 55.890.154$

$\Sigma\nu^2(C_2H_4D_2 + C_2D_4H_2) = 55.125.360$ Ecart : 1.37 %

Modes B

$\Sigma\nu(C_2H_6 + C_2D_6) = 26.558$

$\Sigma\nu(C_2H_4D_2 + C_2D_4H_2) = 26.682$ Ecart : 0.5 %

$\Sigma\nu^2(C_2H_6 + C_2D_6) = 53.803.962$

$\Sigma\nu^2(C_2H_4D_2 + C_2D_4H_2) = 54.004.220$ Ecart : 0.4 %

6° *Rapports isotopiques pour* $CH_2D\text{-}CH_2D$ (C_2)

Modes A

$$\frac{(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4\nu_5\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})^1C_2H_4D_2}{(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})\ C_2H_6} = \sqrt{\frac{^{m^3}H\ ^MC_2H_4D_2\ I_z'}{^{m^3}D\ ^MC_2H_6\quad I_z}}$$

Rapport expérimental : 0.388696 Rapport théorique : 0.387708

Ecart : 0.25 %

Modes B

$$\frac{(\nu_6\nu_5\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})^1C_2H_4D_2}{(\nu_5\nu_6\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})\ C_2H_6} = \sqrt{\frac{^{m^2}H\ ^{M^2}C_2H_4D_2\ I_x'\ I_y'}{^{m^2}D\ ^{M^2}C_2H_6\quad I_x\ I_y}}$$

Rapport expérimental : 0.495734 Rapport théorique : 0.466138

Ecart : 5,9 %

Les rapports isotopiques calculés pour les molécules $C_2H_4D_2$ et $C_2D_4H_2$ apporteront un nouveau contrôle des attributions faites pour ces molécules : on les trouvera au paragraphe 4.

Interprétation des raies de combinaison

$\sim$*8605* : $2\,\nu_7(A) + 2\,\nu_8(A) = 2 \times 2975 + 2 \times 1321 = 8592$
$\sim$*7050* : $\nu_6(B) + 2\,\nu_{10}(B) = 1116 + 2 \times 2967 = 7050$
6330 : $\nu_1(A_g) + \nu_6(B_u) + \nu_{10}(A_g) = 2945 + 1124 + 2259 = 6328$
5925 : $\nu_5(B) + \nu_7(A) = 2951 + 2975 = 5926$
5760 : $\nu_7(A_u) + \nu_8(A_u) + \nu_8(B_u) = 2979 + 1313 + 1460 = 5752$
5500 : $\nu_6(B_u) + 2\,\nu_7(B_u) = 1124 + 2 \times 2192 = 5508$
5160 : $\nu_7(A) + \nu_7(B) = 2975 + 2181 = 5156$
4695 : $\nu_1(A) + \nu_9(A) + \nu_{12}(A) = 2945 + 715 + 1043 = 4703$
4400 : $\nu_5(B) + \nu_8(B) = 2951 + 1448 = 4399$
$\nu_1(A_g) + \nu_8(B_u) = 2945 + 1460 = 4405$
4276 : $\nu_5(A) + \nu_8(A) = 2951 + 1321 = 4272$
4226 : $\nu_5(B_u) + \nu_{11}(A_g) = 2948 + 1282 = 4230$
4070 : $\nu_5(B) + \nu_6(B) = 2951 + 1116 = 4067$
4032 : $\nu_7(A_u) + \nu_{12}(B_g) = 2979 + 1053 = 4032$
3853 : $\nu_8(B) + \nu_{11}(A) + \nu_6(B) = 1448 + 1290 + 1116 = 3854$
3721 : $\nu_8(B_u) + \nu_{10}(A_g) = 1460 + 2259 = 3719$
3626 : $\nu_7(B_u) + \nu_{11}(B_g) = 1437 + 2192 = 3629$
3480 : $\nu_7(B_u) + \nu_{11}(A_g) = 2192 + 1282 = 3474$
3194 : $\nu_4(A_u) + \nu_1(A_g) = 246^* + 2945 = 3191$
3172 : $\nu_8(A) + \nu_9(B) + \nu_{12}(A) = 1321 + 805 + 1043 = 3169$
3122 : $\nu_8(A_u) + \nu_9(B_u) + \nu_{12}(B_g) = 1313 + 744 + 1067 = 3124$
2885 (Raman gaz, infrarouge) : $2 \times \nu_{11}(B) = 2 \times 1448 = 2896$
2875 (Raman gaz) $2 \times \nu_{11}(B_g) = 2 \times 1437 = 2874$
2775 : $\nu_8(A_u) + \nu_8(B_u) = 1313 + 1460 = 2773$
2608 : $\nu_8(A) + \nu_{11}(A) = 1321 + 1290 = 2611$
2592 : $\nu_8(A_u) + \nu_{11}(A_g) = 1313 + 1282 = 2595$
2583 : $2 \times \nu_{11}(A) = 2 \times 1290 = 2580$
2422 : $\nu_3(A) + \nu_8(B) = 978 + 1448 = 2426$
2334 : $\nu_{11}(A) + \nu_{12}(A) = 1290 + 1043 = 2333$
2012 : $\nu_9(A) + \nu_{11}(A) = 715 + 1290 = 2005$
1858 : $\nu_9(A_u) + \nu_{12}(B_g) = 791 + 1067 = 1858$
1790 : $\nu_9(B_u) + \nu_{12}(A_g) = 744 + 1053 = 1797$
$\sim$*1700* : $\nu_4(A) + \nu_{11}(B) = 254^* + 1448 = 1702$
968 : $\nu_4(A) + \nu_9(A) = 254^* + 715 = 969$

Si l'on compare nos attributions antérieures à celles des tableaux 4 et 5 des différences apparaissent qu'il n'est pas possible de commenter en détail dans le cadre de la présente publication.

Nous nous bornerons à faire remarquer que les fréquences 2888 et 2875 cm^{-1} sont interprétées ici comme fréquences harmoniques alors que précédemment (1) nous les avions retenues comme fondamentales. Cette nouvelle interprétation des deux fréquences précitées nous a été dictée, d'une part, par les vérifications numériques auxquelles nous les avons soumises, et d'autre part, par la disparition dans le spectre de CH_2D-CH_2D des doublets Fermi observés dans CH_3-CH_3, CH_3-CH_2D et CH_3-CD_3 où ils sont causés par la proximité d'une fréquence C-H et de la première harmonique d'une fréquence de déformation $\sim$1470 cm^{-1}. Dans CH_2D-CH_2D cette fréquence de déformation est abaissée vers $\sim$ 1448 cm^{-1} et l'observation de sa première harmonique est plausible.

§ 3 — Molécule CH_3-CD_3

1° *Résultats*

Le tableau 6 donne les fréquences observées en Raman et en infrarouge dans l'intervalle 600-3000 cm^{-1}. Nous avons indiqué dans un travail précédent (1) les deux méthodes de préparation que nous avons utilisées. La première méthode consiste à transformer CH_3-CCl_3 par Zn en présence d'acide acétique lourd; la deuxième transforme CH_3I et CD_3I. Les mentions relatives au produit obtenu par la première préparation portent l'indication « *a* », celles relatives au produit résultant de la seconde, portent l'indication « *b* ». Nous disposions de 11 litres de « *a* » et de 300 cc de « *b* ».

2° *Attributions*

Le tableau 7 donne les attributions que nous proposons pour CH_3-CD_3 et permet de les comparer aux attributions de CH_3-CH_3 et de CD_3-CD_3.

3° *Vérification des attributions par les règles de sommes*

Nous obtenons pour les modes A_1 :

$\frac{1}{2}(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_5 + \nu_6)$ de $C_2H_6 + C_2D_6 = 8471\ cm^{-1}$

$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_5 + \nu_6$ de CH_3-$CD_3 = 8477\ cm^{-1}$.

TABLEAU 6

Fréquences observées de 600 *à* 3000 cm^{-1} *dans* CH_3-CD_3 « *a et b* »

Infrarouge		Raman « *a* »	
Perkin Elmer produit « *a* »	Perkin Elmer produit « *b* »	Raman gaz produit « *a* »	Raman liquide produit « *a* »
2975	2975	2978	2970
2954	2954	2954	2945
2897	2897	2897	2885
2773	2773		
2753	2753	2751	2740
2586			
2508	2508		
2420			
2250	2250	2246	2239
2218	2218	2218	2207
		2178	2173
2138	2138	2137	2133
2129		2130	2123
2089	2089	2089	2083
1725	1725		
1469	1469		1460
1388	1388		1386?
~1306			~1306
1117	1117	1120	1116
1078	1078		1080
~1062	~1062		1062
		978	978
943		943	943
904	904	904	902
748	748		
739	739		739
~ 685	~ 685		675?

En remplaçant v par v^2 dans les sommes précédentes, on a :

$\frac{1}{2}\Sigma v^2$ de $C_2H_6 + C_2D_6 = 17.109.007$

Σv^2 de CH_3-$CD_3 = 17.163.937$

Pour les modes (E) nous obtenons :

$\frac{1}{2}(v_7 + v_8 + v_9 + v_{10} + v_{11} + v_{12})$ de $C_2H_6 + C_2D_6 = 9531\ cm^{-1}$

$v_7 + v_8 + v_9 + v_{10} + v_{11} + v_{12}$ de CH_3-$CD_3 = 9509\ cm^{-1}$

TABLEAU 7

Tableau récapitulatif des attributions pour CH_3-CD_3

	CH_3-CH_3	CH_3-CD_3	CD_3-CD_3
1	2944	2944	2100
2	1400*	1388	1158
3	993	904	852
4	290*	246*	200*
5	2944	2121	2100
6	1379	1120	1072
7	2995	2975	2229
8	1472	1469	1082
9	821	685	594
10	2970	2238	2225
11	1460	1080	1055
12	1190*	1062	970

Le remplacement de v par v^2 dans les sommes précédentes donne :

$\frac{1}{2}\Sigma v^2$ de $C_2H_6 + C_2D_6 = 18.838.000$
Σv^2 de CH_3-$CD_3 = 18.780.699$

Pour le mode A_2 : $\frac{1}{2}\nu_4(C_2H_6 + C_2D_6) = 246 = \nu_4$ de CH_3-CD_3.

4° *Vérification des attributions par les rapports isotopiques*

1° Modes A_1

$$\frac{(v_1v_2v_3v_5v_6)^i CH_3\text{-}CD_3}{(v_1v_2v_3v_5v_6)\,CH_3\text{-}CH_3} = \frac{^mH}{^mD}\sqrt{\frac{^MCH_3\text{-}CD_3}{^MCH_3\text{-}CH_3}}$$

Rapport expérimental : *0,528125* Rapport théorique : *0,524915*

$$\frac{(v_1v_2v_3v_5v_6)^i CD_3\text{-}CD_3}{(v_1v_2v_3v_5v_6)\,CH_3\text{-}CD_3} = \frac{^mH}{^mD}\sqrt{\frac{^MCD_3\text{-}CD_3}{^MCH_3\text{-}CD_3}}$$

Rapport expérimental : *0,531529* Rapport théorique : *0,522724*

2° Modes E

$$\frac{(v_7v_8v_9v_{10}v_{11}v_{12})^i CH_3\text{-}CD_3}{(v_7v_8v_9v_{10}v_{11}v_{12})\,CH_3\text{-}CH_3} = \frac{^mH}{^mD}\sqrt{\frac{^mH\,^MCH_3\text{-}CD_3\,I_y^i}{^mD\,^MCH_3\text{-}CH_3\,I_y}}$$

Rapport expérimental : *0,411436* Rapport théorique : *0,409914*

$$\frac{(\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})^i\ CD_3\text{-}CD_3}{(\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})\ CH_3\text{-}CD_3} = \frac{^mH}{^mD}\sqrt{\frac{^mH\ ^MCD_3\text{-}CD_3\ I_y^i}{^mD\ ^MCH_3\text{-}CD_3\ I_y}}$$

Rapport expérimental : *0,424492* Rapport théorique : 0,401707

L'indice « *y* » tient compte du fait que nous avons choisi l'axe C-C suivant O*x*.

5° *Interprétation des raies de combinaison*

Pour les bandes de combinaison intenses observées dans le spectre infrarouge « *a* » nous proposons les interprétations suivantes.

$\sim$*8565* : $\nu_3+\nu_4+\nu_8+2\times\nu_7=900+246^*+1469+2\times2975=8565$
$\sim$*7315* : $\nu_2+2\times\nu_7=1388+2\times2975=7338$
$\sim$*7200* : $3\,\nu_3+2\,\nu_{10}=3\times904+2\times\overline{2238}=7188$
$\sim$*6280* : $2\,\nu_3+2\,\nu_{10}=2\times904+2\times\overline{2238}=6284$
5908 : $\begin{cases}2\times\nu_1=2\times\overline{2944}=5888\\ \nu_1+\nu_7=\overline{2944}+2975=5919\end{cases}$
5780 : $\nu_5+\nu_7+\nu_9=\overline{2121}+2975+685=5781$
$\sim$*5465* : $\nu_1+\nu_8+\nu_{12}=\overline{2944}+1469+1062=5475$
5180 : $\nu_6+\nu_7+\nu_{11}=1120+2975+1080=5175$
5160 : $\nu_6+\nu_7+\nu_{12}=1120+2975+1062=5157$
4772 : $2\,\nu_3+\nu_7=2\times904+2975=4783$
4417 : $2\,\nu_6+2\,\nu_{11}=2\times1120+2\times1080=4400$
4365 : $\nu_5+\nu_{10}=\overline{2121}+\overline{2238}=4359$
4308 : $\nu_1+\nu_4+\nu_6=\overline{2944}+246^*+1120=4310$
4096 : $\nu_1+\nu_3+\nu_4=\overline{2944}+904+246^*=4094$
4070 : $\nu_1+\nu_6=\overline{2944}+1120=4064$
4055 : $\nu_7+\nu_{11}=2975+1080=4055$
4024 : $\nu_1+\nu_{11}=\overline{2944}+1080=4024$
4003 : $\nu_1+\nu_{12}=\overline{2944}+1062=4006$
3878 : $\nu_3+\nu_7=904+2975=3879$
3675 : $2\times\nu_2+\nu_3=2\times1388+904=3680$
3655 : $\nu_6+\nu_8+\nu_{12}=1120+1469+1062=3651$
3630 : $\nu_1+\nu_9=\overline{2944}+685=3629$
$\nu_{10}+\nu_2=\overline{2238}+1388=3626$
$2\times\nu_6+\nu_2=2240+1388=3628$
3486 : $\nu_3+\nu_6+\nu_8=904+1120+1469=3493$
3430 : $\nu_3+\nu_8+\nu_{12}=904+1469+1062=3435$
3420 : $\nu_4+\nu_5+\nu_{12}=246^*+2121+1062=3429$
3350 : $\nu_2+\nu_3+\nu_{12}=1388+904+1062=3354$

3200 : $2 \times \nu_{12} + \nu_{11} = 2 \times 1062 + 1080 = 3204$
3190 : $\nu_1 + \nu_4 = 2944 + 246^* = 3190$
3155 : $\nu_2 + \nu_9 + \nu_{11} = 1388 + 685 + 1080 = 3153$
2773 : $2 \times \nu_2 = 2 \times 1388 = 2776$
2753 : $2 \times \nu_9 + \nu_2 = 2 \times 685 + 1388 = 2758$
2586 : $\nu_6 + \nu_8 = 1120 + 1469 = 2589$
2508 : $\nu_2 + \nu_6 = 1388 + 1120 = 2508$
2420 : $\nu_4 + \nu_6 + \nu_{12} = 246^* + 1120 + 1062 = 2428$
1725 : $\nu_4 + \nu_8 = 246^* + 1469 = 1715$
748 : ?
739 : $3\,\nu_4 = 3 \times 246^* = 738$

Les attributions du tableau 7 sont identiques à celles que nous avions proposées antérieurement (1) sauf celles de ν_6 et ν_{11} que nous avons échangées; en effet, en prenant $\nu_6 = 1080$, le rapport isotopique prend la valeur $R_{ex} = 0.509263$ alors que $R_{th} = 0.524915$: ceci montre que $\nu_6 = 1080$ est trop bas. Au contraire, si l'on prend $\nu_6 = 1120$, on a $R_{ex} = 0.528125$.

§ 4 — Molécules CD_2H-CD_2H

1° *Résultats et attributions*

Les fréquences que nous avons observées sont données au tableau 8. Les attributions ont été mentionnées aux tableaux 4 et 5 respectivement pour CD_2H-$CD_2H(C_{2h})$ et CD_2H-$CD_2H(C_2)$.

2° *Vérification des attributions des fréquences de* CH_2D-CH_2D (C_{2h}) *et* CD_2H-CD_2H (C_{2h}) *par les rapports isotopiques*

Une première vérification des attributions des fréquences aux vibrations propres de la molécule CD_2H-CD_2H peut être trouvée au § 2 où nous avons appliqué les règles de sommes à l'ensemble des quatre molécules C_2H_6, $C_2H_4D_2(C_{2h})$, $C_2D_4H_2(C_{2h})$, C_2D_6. Nous considérons maintenant les rapports isotopiques des fréquences des molécules $C_2H_4D_2$ (C_{2h}) et $C_2D_4H_2(C_{2h})$. Nous considérerons ensuite les rapports isotopiques des fréquences des molécules $C_2D_4H_2(C_{2h})$ et C_2D_6.

TABLEAU 8

Tableau récaputalif des fréquences observées de 600 *à* 3000 cm $^{-1}$ *dans* $C_2D_4H_2$

Infrarouge		Raman	
Réseau	Perkin Elmer	Raman gaz	Raman liquide
2957.38)			
2958.26)			
2955.35)	2956	2955	2943
2954.38)			
2947.80	2946		
		2941	2935
	2622		
	2598		
	2592		
	2444		
	2377		
2245.07	2243		
		2240	2228
2229.10	2230		2218
2218.57	2218	2220	2211
2196.64	2195		2186
2182.34	2181		
		2164	2155
2156.44	2156	2158	2146
2145.86	2144		2136
2136.89)	2135		
2135.10)			
		2128	2117
2121.24	2120		
	2105		2106)
			2102)
			2064
	2033		
			1997
	1942		
	≈ 1720		
	≈ 1470		
	1308		≈1318)
			≈1302)
			≈1282)
1119.34			
		1116	1113
1108.82	1109	1109	1103
1107.41			
1070.16	1070		1070
1060.34?			1058
	≈ 1008		1002
975.90?			
	900	900	898
			891
		872	872
	745		746?
	720		
	691		
	651		654?
	≈635		
	618		

Rapports isotopiques des fréquences des molécules $C_2D_4H_2$ *et* $C_2H_4D_2$

Modes B_g

$$\frac{(\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})^i\ C_2D_4H_2(C_{2h})}{(\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})\ C_2H_4D_2(C_{2h})} = \frac{^mH}{^mD}\sqrt{\frac{I_x^i\ I_y^i}{I_x\ I_y}}$$

Rapport expérimental : 0.603939 Rapport théorique : 0.617621
Ecart : — 0.59 %

Modes A_u

$$\frac{(\nu_4\nu_7\nu_8\nu_9)^i\ C_2D_4H_2(C_{2h})}{(\nu_4\nu_7\nu_8\nu_9)\ C_2H_4D_2(C_{2h})} = \frac{^mH}{^mD}\sqrt{\frac{^MC_2D_4H_2}{^MC_2H_4D_2}}$$

Rapport expérimental : 0.516710 Rapport théorique : 0.515847
Ecart : 0.16 %

Modes B_u

$$\frac{(\nu_5\nu_6\nu_7\nu_8\nu_9)^i\ C_2D_4H_2(C_{2h})}{(\nu_5\nu_6\nu_7\nu_8\nu_9)\ C_2H_4D_2(C_{2h})} = \frac{^MC_2D_4H_2}{^MC_2H_4D_2}\sqrt{\frac{^mH}{^mD}}$$

Rapport expérimental : 0.759021 Rapport théorique : 0.751782
Ecart : 0.95 %

Modes A_g

$$\frac{(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})^i\ C_2D_4H_2}{(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})\ C_2H_4D_2} = \sqrt{\frac{^mH}{^mD}\ \frac{I_z^i}{I_z}}$$

Rapport expérimental : 0.730894 Rapport théorique : 0.729997
Ecart : 0.12 %

Rapports isotopiques des fréquences des molécules $C_2D_4H_2(C_{2h})$-C_2D_6

Modes B_g

$$\frac{(\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})^i\ C_2D_6}{(\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})\ C_2D_4H_2} = \sqrt{\frac{^mH}{^mD}\ \frac{I_x^i}{I_x}\ \frac{I_y^i}{I_y}}$$

Rapport expérimental : 0.827911 Rapport théorique : 0.810518
Ecart : 2.1 %

Modes A_u

$$\frac{(\nu_4\nu_7\nu_8\nu_9)^i\ C_2D_6}{(\nu_4\nu_7\nu_8\nu_9)\ C_2D_4H_2(C_{2h})} = \sqrt{\frac{^mH}{^mD}\ \frac{^MC_2D_6}{^MC_2D_4H_2}}$$

Rapport expérimental : 0.728550 Rapport théorique : 0.727967
Ecart : 0.08 %

Modes B_u

$$\frac{(\nu_5\nu_6\nu_7\nu_8\nu_9)^i\ C_2D_6}{(\nu_5\nu_6\nu_7\nu_8\nu_9)\ C_2D_4H_2(C_{2h})} = \frac{^mH}{^mD}\ \frac{^MC_2D_6}{^MC_2D_4H_2}$$

Rapport expérimental : 0.538548 Rapport théorique : 0.529938
Ecart : 1.6 %

Modes A_g

$$\frac{(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})^i\ C_2D_6}{(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})\ C_2D_4H_2(C_{2h})} = \frac{^mH}{^mD}\sqrt{\frac{I_z^i}{I_z}}$$

Rapport expérimental : 0.532277 Rapport théorique : 0.533242
Ecart : — 0.18 %

3° *Vérification des attributions des fréquences aux molécules* $CH_2D\text{-}CH_2D(C_2)$ *et* $CD_2H\text{-}CD_2H(C_2)$ *par les rapports isotopiques*

Une première vérification des attributions des fréquences aux vibrations propres de la molécule $CD_2H\text{-}CD_2H$ a été donnée au § 2 par l'application des règles de sommes aux quatre molécules isotopiques C_2H_6, $C_2H_4D_2(C_2)$, $C_2D_4H_2(C_2)$, C_2D_6. Nous considérerons maintenant les rapports isotopiques des fréquences des molécules $C_2D_4H_2(C_2)$ et $C_2H_4D_2(C_2)$; ensuite, nous calculerons les rapports isotopiques des fréquences des molécules $C_2D_4H_2(C_2)$ et C_2D_6.

Rapports isotopiques des fréquences des molécules $C_2H_4D_2(C_2)$ *et* $C_2D_4H_2(C_2)$

Modes A

$$\frac{(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})^i C_2D_4H_2(C_2)}{(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})\ C_2H_4D_2(C_2)} = \sqrt{\frac{^{m^3}H\ ^MC_2D_4H_2\ I_z^i}{^{m^3}D\ ^MC_2H_4D_2\ I_z}}$$

Rapport expérimental : 0.393863 Rapport théorique : 0.394292
Ecart : — 0,1 %

Modes B

$$\frac{(\nu_5\nu_6\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})^i C_2D_4H_2(C_2)}{(\nu_5\nu_6\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})\ C_2H_4D_2(C_2)} = \sqrt{\frac{^{m^3}H\ ^{M^2}C_2D_4H_2\ I_x^i\ I_y^i}{^{m^3}D\ ^{M^2}C_2H_4D_2\ I_x\ I_y}}$$

Rapport expérimental : 0.450667 Rapport théorique : 0.439804
Ecart : 2.4 %

Rapports isotopiques des fréquences de $C_2D_4H_2(C_2)$ *et* C_2D_6

Modes A

$$\frac{(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})^i C_2D_6}{(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})\ C_2D_4H_2(C_2)} = \sqrt{\frac{m^3H\ ^MC_2D_6\quad I_z^i}{m^3D\ ^MC_2D_4H_2\ I_z}}$$

Rapport expérimental : 0.398292 Rapport théorique : 0.381134

Ecart : 4.3 %

Modes B

$$\frac{(\nu_5\nu_6\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})^i C_2D_6}{(\nu_5\nu_6\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})\ C_2D_4H_2(C_2)} = \sqrt{\frac{m^3H\ ^{M^2}C_2D_6\quad I_x^i I_y^j}{m^3D\ ^{M^2}C_2D_4H_2\ I_x\ I_y}}$$

Rapport expérimental : 0.433491 Rapport théorique : 0.440291

Ecart : — 1,5 %

Interprétation des raies de combinaison

~8570 : $2\,\nu_8(B) + 2\,\nu_7(B) = 2 \times 1321 + 2 \times 2958 = 8560$
~7025 : $2\,\nu_7(B) + \nu_6(B) = 2 \times 2958 + 1109 = 7025$
6305 : $\nu_1(A) + \nu_3(A) + \nu_5(A) + \nu_{12}(A) = 2146 + 900 + 2196 + 1060 = 6302$
5915 : $2\,\nu_7(B) = 2 \times 2958 = 5916$
5775 : $\nu_5(B) + \nu_7(B) + \nu_9(B) = 2196 + 2958 + 618 = 5772$
~5485 : $\nu_6(B) + \nu_7(A) + \nu_{10}(B) = 1109 + 2157 + 2229 = 5495$
5195 : $\nu_7(B_u) + \nu_{10}(B_g) = 2948 + 2240 = 5188$
5175 : $\nu_3(A) + \nu_8(B) + \nu_{10}(A) = 900 + 1321 + 2954 = 5175$
5120 : $\nu_5(B_u) + \nu_{10}(A_g) = 2182 + 2941 = 5123$
4415 : $\nu_{10}(B_g) + \nu_5(B_u) = 2240 + 2182 = 4422$
4430 : $\nu_{10}(B) + \nu_5(A) = 2229 + 2196 = 4425$
4250 : $\nu_7(B_u) + \nu_{11}(B_g) = 2948 + 1302 = 4250$
4215 : $\nu_1(A) + \nu_{12}(A) + \nu_{12}(B) = 2146 + 1060 + 1008 = 4214$
3953 : $2\,\nu_3(A) + \nu_7(A) = 2 \times 900 + 2157 = 3957$
3966 : $\nu_7(B) + \nu_{12}(B) = 2958 + 1008 = 3966$
3953 : $2\,\nu_3(A) + \nu_7(A) = 2 \times 900 + 2157 = 3957$
3600 : $\nu_{10}(A) + \nu_9(A) = 2954 + 651 = 3605$
3575 : $\nu_7(B) + \nu_9(B) = 2958 + 618 = 3576$
3450 : $\nu_2(A_g) + \nu_7(A_u) = 1320 + 2136 = 3456$
3165 : $\nu_7(A) + \nu_{12}(B) = 2157 + 1008 = 3165$
2622 : $\nu_2(A) + \nu_{11}(B) = 1340 + 1282 = 2622$
2598 : $\nu_8(B) + \nu_{11}(B) = 1321 + 1282 = 2603$
2592 : $\nu_4(A) + \nu_2(A) + \nu_{12}(B) = 246^* + 1340 + 1008 = 2594$

2444 : $\nu_4(A) + \nu_5(A) = 246^* + 2196 = 2442$
2377 : $\nu_8(B) + \nu_{12}(A) = 1321 + 1060 = 2381$
2243 : $\nu_6(B) + \nu_8(A) = 1109 + 1133 = 2242$
2220 (Raman gaz) $\nu_8(B) + \nu_3(A) = 1321 + 900 = 2221$
2128 : (Raman gaz) : $2 \times \nu_{12}(A_g) = 2 \times 1061 = 2122$
2120 : $2 \times \nu_{12}(A) = 2 \times 1060 = 2120$
2106 (Raman liquide et infrarouge) : $2 \times \nu_{12}(B) = 2 \times 1008 = 2116$
2064 (Raman liquide) : $\nu_{12}(A) + \nu_{12}(B) = 1060 + 1008 = 2068$
2033 : $\nu_8(B_u) + \nu_9(A_u) = 1309 + 720 = 2029$
1997 (Raman liquide) : $\nu_{12}(A_g) + \nu_{12}(B_g) = 1061 + 943 = 2004$
1942 : $\nu_8(B) + \nu_9(B) = 1321 + 618 = 1939$
$\sim$*1720* : $\nu_6(B) + \nu_9(B) = 1109 + 618 = 1727$
$\sim$*1470* : $\nu_4(A) + 2 \times \nu_9(B) = 246^* + 2 \times 618 = 1482$
745 : $3 \times \nu_4(A) = 3 \times 246^* = 738$
691 : $3 \times \nu_4(A_u) = 3 \times 231^* = 693$

Les attributions proposées aux tableaux 4 et 5 pour les vibrations de $CD_2H\text{-}CD_2H(C_{2h})$ et (C_2) complètent (voir par exemple ν_2A_g et ν_2A) celles que nous avons données dans un travail antérieur (1).

Certains changements d'attributions ont été faits (voir ν_6B, $\nu_{11}A$) afin d'obtenir de meilleures valeurs pour les rapports isotopiques et les règles de sommes.

§ 5 — Molécule $CD_3\text{-}CD_2H$

1° *Résultats et attributions*

Les fréquences observées sont données au tableau 9. Les attributions ont été mentionnées au tableau 2.

2° *Vérification des attributions de* C_2H_5D *et* C_2D_5H *par les rapports isotopiques*

Nous considérerons d'abord les molécules $CD_3\text{-}CD_2H$ et $CD_3\text{-}CD_3$.

Modes A″

$$\frac{(\nu_4\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})^i\,(CD_3\text{-}CD_3)}{(\nu_4\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})\,(CD_3\text{-}CD_2H)} = \sqrt{\frac{^mH\ ^MCD_3\text{-}CD_3}{^mD\ ^MCD_3\text{-}CD_2H}\,\frac{I_x^i}{I_x}\,\frac{I_y^i}{I_y}}$$

Rapport expérimental : 0.769363 Rapport théorique : 0.765923

TABLEAU 9

Tableau récapitulatif des fréquences observées dans CD_3-CD_2H *de* 600 *à* 3000 cm^{-1}

Infrarouge		Raman	
Réseau	Perkin Elmer	Raman gaz	Raman liquide
2950.98)	2950	2951	2942
2950.06)	2950		
	2601		
	2435		
	2417		
	2375		
	~2268		2260
	2243		
	2237		2225
	2229		2215
	2211		
	2203		
	2161	2163	2154
	2142		2138
	2135		
		2129	2119
	2121		
	2092	2093	2083
	2073		2068
	2022		
			2006
	1942		
	1928		
	1873		
	1668		
	~1470 à 90		
	1309		
	1301		1300
1135.16	1134	1136	1130
1072.98	1074		1074
~1055.43			1056
~1010.98	~1010		1007
			970
			898
	864	865	865
	750		
	631		631?
	599		

Modes A′

$$\frac{(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_5\nu_6\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})^i\ CD_3\text{-}CD_3}{(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_5\nu_6\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})\ CD_3\text{-}CD_2H} = \frac{^mH\ {}^MCD_3\text{-}CD_3}{^mD\ {}^MCD_3\text{-}CD_2H}\sqrt{\frac{I_z^i}{I_z}}$$

Rapport expérimental : 0.539744 Rapport théorique : 0.533015

Considérons ensuite les deux molécules $CH_3\text{-}CH_2D$ et $CD_3\text{-}CD_2H$

Modes A″

$$\frac{(\nu_4\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})^i\ CD_3\text{-}CD_2H}{(\nu_4\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})\ CH_3\text{-}CH_2D} = \frac{(^mH)^3}{(^mD)^3}\sqrt{\frac{^MCD_3\text{-}CD_2H\ I_x^i\ I_y^i}{^MCH_3\text{-}CH_2D\ I_x\ I_y}}$$

Rapport expérimental : 0,193395 Rapport théorique : 0,192111

Modes A′

$$\frac{(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_5\nu_6\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})^i\ C_2D_5H}{(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_5\nu_6\nu_7\nu_8\nu_9\nu_{10}\nu_{11}\nu_{12})\ C_2H_5D} = \frac{(^mH)^3\ {}^MCD_3\text{-}CD_2H}{(^mD)^3\ {}^MCH_3\text{-}CH_2D}\sqrt{\frac{I_z^i}{I_z}}$$

Rapport expérimental : 0,167590 Rapport théorique : 0,156862

Interprétation des raies de combinaison

$\sim$*7025* : $2\,\nu_{10}(A') + \nu_8(A') = 2 \times 2950 + 1134 = 7034$
$\sim$*6775* : $2\,\nu_{10}(A') + \nu_3(A') = 2 \times 2950 + 864 = 6764$
6395 : $\nu_3(A') + 2\,\nu_7(A') + \nu_{12}(A') = 864 + 2 \times 2268 + 1007 = 6407$
6300 : $3\,\nu_1(A') = 3 \times 2100 = 6300$
5765 : $2\,\nu_7(A') + \nu_9(A') + \nu_9(A'') = 2 \times 2268 + 599 + 631 = 5766$
5488 : $2\,\nu_7(A'') + \nu_{12}(A') = 2 \times 2237 + 1007 = 5481$
5192 : $\nu_2(A') + \nu_6(A') + \nu_{10}(A') = 1158^* + 1073 + 2950 = 5181$
5115 : $\nu_2(A') + \nu_{10}(A') + \nu_{12}(A') = 1158^* + 2950 + 1007 = 5115$
4432 : $\nu_6(A') + \nu_8(A') + \nu_{10}(A'') = 1073 + 1134 + 2229 = 4436$
4420 : $\nu_8(A') + \nu_{10}(A'') + \nu_{11}(A'') = 1134 + 2229 + 1056 = 4419$
4257 : $\nu_8(A'') + \nu_{10}(A') = 1309 + 2950 = 4259$
4231 : $\nu_1(A') + \nu_8(A') + \nu_{12}(A') = 1134 + 1007 + 2\overline{100} = 4241$
3949 : $\nu_{10}(A') + \nu_{12}(A') = 2950 + 1007 = 3957$
3736 : $\nu_8(A') + 2 \times \nu_{11}(A') = 1134 + 2 \times 1301 = 3736$
3673 : $\nu_6(A') + 2 \times \nu_{11}(A') = 1073 + 2 \times 1301 = 3675$
3647 : $\nu_6(A') + \nu_8(A'') + 2 \times \nu_9(A'') = 1073 + 1309 + 2 \times 631 = 3644$
3581 : $\nu_7(A') + \nu_{11}(A') = 2268 + 1309 = 3577$
3564 : $\nu_7(A') + \nu_8(A'') = 2268 + 1301 = 3569$
3535 : $\nu_7(A'') + \nu_{11}(A') = 2237 + 1301 = 3538$

3504 : $\nu_6(A') + \nu_8(A') + \nu_{11}(A') = 1073 + 1134 + 1301 = 3508$

3464 : $\nu_7(A') + 2 \times \nu_9(A') = 2268 + 2 \times 599 = 3466$

$\nu_3(A') + 2 \times \nu_{11}(A') = 864 + 2 \times 1301 = 3466$

3453 : $\nu_1(A') + \nu_4(A'') + \nu_2(A') = \overline{2100} + 201^* + 1158^* = 3459$ ou

$\nu_6(A') + \nu_7(A') + \nu_{11}(A'') = 2268 + 1134 + 1056 = 3458$

3380 : $\nu_2(A') + \nu_{10}(A'') = 1158^* + 2229 = 3387$

3363 : $\nu_8(A') + \nu_{10}(A'') = 1134 + 2229 = 3363$

3258 : $\nu_1(A') + \nu_2(A') = \overline{2100} + 1158^* = 3258$

3159 : $\nu_1(A') + \nu_{11}(A'') = \overline{2100} + 1056 = 3156$

2601 : $2 \times \nu_{11}(A') = 2 \times 1301 = 2602$

2435 : $\nu_4(A'') + \nu_7(A'') = 2437$

2417 : $\nu_2(A') + \nu_4(A'') + \nu_{11}(A'') = 1158^* + 201^* + 1056 = 2415$

2375 : $2 \times \nu_2(A') + \nu_{11}(A'') = 2 \times 1158^* + 1056 = 2372$

2243 : $\nu_9(A') + \nu_9(A'') + \nu_{12}(A') = 599 + 631 + 1007 = 2237$

2211 : $\nu_2(A') + \nu_{11}(A'') = 1158^* + 1056 = 2214$

2203 : $\nu_6(A') + \nu_8(A') = 1073 + 1134 = 2207$

2142 : $2 \times \nu_6(A') = 2 \times 1073 = 2146$ (Raman liquide : 2138)

$\nu_8(A') + \nu_{12}(A') = 1134 + 1007 = 2141$

2135 : $\nu_2(A') + \nu_6(A') = 1158^* + 1073 = 2131$

2121 : $\nu_3(A') + \nu_4(A'') + \nu_{11}(A'') = 864 + 201^* + 1056 = 2121$

2129 (Raman liquide : 2119) : $\nu_2(A') + \nu_{12}(A'') = 1158^* + 970 = 2128$

2073 : $\nu_3(A') + \nu_4(A'') + \nu_{12}(A') = 864 + 201^* + 1007 = 2072$

(Raman liquide : 2068)

2022 : $\nu_{11}(A'') + \nu_{12}(A'') = 1056 + 970 = 2026$

$\nu_2(A') + \nu_3(A') = 1158^* + 864 = 2022$

2006 (Raman liquide) : $2 \times \nu_4 + \nu_9(A'') + \nu_{12}(A'') = 2003$

1942 : $2 \times \nu_{12}(A'') = 2 \times 970 = 1940$

1928 : $\nu_9(A'') + \nu_{11}(A') = 631 + 1301 = 1932$

1873 : $\nu_3(A') + \nu_{12}(A') = 864 + 1007 = 1871$

$\sim$*1668* : $\nu_9(A') + \nu_6(A') = 599 + 1073 = 1672$

1470 à 1490 : $\nu_3(A') + \nu_9(A') = 864 + 599 = 1463$ et

$\nu_3(A') + \nu_9(A'') = 864 + 631 = 1495$

1230 : $\nu_9(A') + \nu_9(A'') = 599 + 631 = 1230$

898 (Raman liquide) : $CD_2H\text{-}CD_2H$

750 (très faible) : ?

La fréquence 1158* cm^{-1} qui n'a pas fait l'objet d'une observation directe a permis l'explication de dix raies de combinaison; la fréquence de torsion 201* intervient dans l'explication de cinq raies de combinaison. Les rapports isotopiques et les règles de

sommes nous ont conduit à modifier (voir tableau 2) certaines de nos attributions antérieures (1) telles ν_8, ν_{11} et ν_{12}.

Conclusion

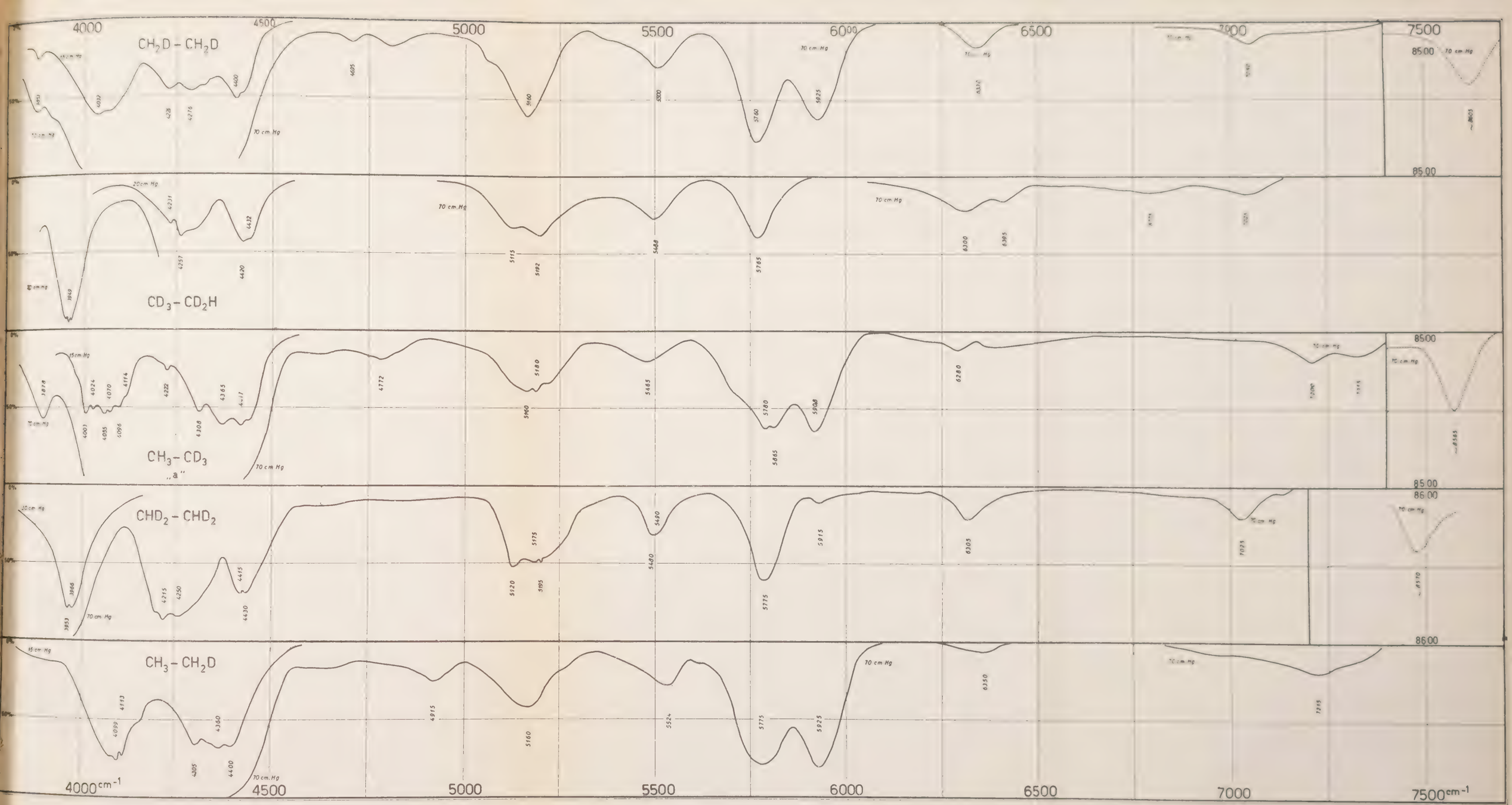
Nous avons tenté de légitimer l'attribution de 120 fréquences aux vibrations propres des molécules CH_3-CH_2D, CH_2D-$CH_2D(C_{2h})$ CH_2D-$CH_2D(C_2)$, CH_3-CD_3, CD_2H-$CD_2H(C_{2h})$, CD_2H-$CD_2H(C_2)$, CD_3-CD_2H.

Nous avons contrôlé ces attributions d'abord en les comparant à celles que Smith, Hansen et Dennison ([6]) proposent pour les fréquences propres des molécules CH_3-CH_3 et CD_3-CD_3. Nous avons été amené à modifier l'estimation des fréquences proposées par ces auteurs pour certains niveaux non perturbés qui donnent lieu à un doublet de résonance Fermi.

Deux contrôles numériques de l'attribution des fréquences ont été proposés : l'application de « règles de sommes » et le calcul des rapports isotopiques. Ces contrôles expriment la cohérence des attributions faites.

Les règles de sommes des fréquences et des carrés des fréquences ont été utilisées dans vingt contrôles, les rapports isotopiques ont été utilisés dans vingt-huit contrôles. Ces 48 contrôles apportent une vérification satisfaisante pour l'ensemble des attributions proposées. On remarquera cependant que, à quatre reprises, le rapport isotopique expérimental prend une valeur inférieure à celle du rapport isotopique théorique, la différence atteignant 1,5 % dans le cas le plus défavorable. Cette différence doit être appréciée en tenant compte d'un coefficient d'insécurité qui a trait aux valeurs des fréquences de CH_3-CH_3 et CD_3-CD_3 dont nous nous sommes servi dans les calculs des rapports isotopiques; certaines de ces fréquences n'ont pas fait l'objet d'une détermination directe résultant de l'observation mais ont été soit estimées (niveaux non perturbés dans les cas de doublets Fermi) soit calculées (fréquences de torsion) soit déduites de raies de combinaison (telle ν_{12} de CH_3-CH_3, telle aussi ν_2 de CH_3-CH_3).

A l'appui des attributions faites dans ce travail, nous dirons encore que 183 fréquences de combinaisons ont été observées et expliquées valablement.


4000
4500
5000
5500
6000
6500
7000
7500
$CH_2D - CH_2D$
$CD_3 - CD_2H$
$CH_3 - CD_3$
„a"
$CHD_2 - CHD_2$
$CH_3 - CH_2D$
70 cm.Hg
85.00
86.00
4000^{cm-1}
7500^{cm-1}

C2H6
C2H5D
C2H4D2
CH3-CD3
C2D4H2
C2D5H
C2D6+C2D4

Une deuxième conclusion que nous aimerions souligner résulte de l'étude des bisubstitués CH_2D-CH_2D et CD_2H-CD_2H. Ces molécules possèdent des spectres Raman et infrarouges que l'on ne pourrait expliquer raisonnablement sans admettre pour l'éthane la configuration étoile. En effet, seule la configuration étoile permet de rendre compte d'un nombre important de fréquences intenses qui apparaissent soit dans le spectre infrarouge seulement, soit dans le spectre Raman seulement. Ceci n'est possible que pour le groupe C_{2h}, pour lequel la règle d'exclusion mutuelle des raies actives soit en Raman soit en infrarouge est d'application. Nous avons pu apporter de la sorte, croyons-nous, un argument supplémentaire, établi sur une base expérimentale très large, en faveur de la configuration D_{3d} des éthanes.

La planche 1 reproduit les spectres Raman en phase liquide des différentes molécules d'éthane; la planche 2 donne leurs spectres infrarouges à faible dispersion dans l'intervalle 4000 à 8000 cm^{-1}.

Université de Louvain,
Laboratoire de Physique nucléaire
et moléculaire

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. Van Riet, *Ann. Soc. Sc. Brux.*, T. LXIX, Série I, 117, (1955).
(2) R. Van Riet, Thèse de Doctorat, Louvain (1955).
(3) Stoicheff, *Journ. Can. Phys.*, **32**, 330 (1954).
(4) L. R. Posey et E. F. Barker, *J. Chem. Phys.*, **17**, 182 (1949).
(5) Romanko, Feldman et Welsh, *Can. Journ. Phys.*, 588, **33** (1955).
(6) G. E. Hansen et E. M. Dennison, *J. Chem. Phys.*, **20**, 313 (1952).

Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, Tome **71**, n° 2, p. 128-133

Spectre de rotation pure des bromures de vinyle léger et lourds par la méthode des microondes.

PAR

P. GOEDERTIER et K. L. LEE

Le spectre infrarouge à dispersion faible des bromures de vinyle léger et deutérosubstitués a été étudié systématiquement par le groupe de l'Université de Louvain, sous la direction du professeur M. de Hemptinne (1), sur la base des dimensions moléculaires obtenues par la méthode de diffraction électronique (2). Vers la même époque C. D. Cornwell (3) observa une dizaine de raies de rotation pure du bromure léger dans la région des microondes et parvint à leur conférer une attribution $J = 2 \rightarrow 3$, en adoptant des moments d'inertie légèrement différents de ceux d'Allen-Sotton. De plus, la précision inhérente à la technique des microondes lui permit de rendre compte de l'effet isotopique sur le brome ainsi que de la structure fine due au couplage du moment quadrupolaire nucléaire du brome.

Nous nous sommes proposé de reprendre les mesures de Cornwell et de les étendre aux bromures deutérosubstitués. Nous avons ainsi pu observer, en nous limitant à la région de 18.000 à 25.000 Mc/s, plusieurs séries de raies d'absorption.

$CH_2 = CHBr^{79}$ et $CH_2 = CHBr^{81}$

fréquence	intensité relative	fréquence	intensité relative	fréquence	intensité relative
24544	s (intense)	24039	w	23614	m
24515	s	24026	w (faible)	23588	w
24377	m(medium)	23952	s	23510	m
24358	m	23929	s	23484	m
24087	m	23908	m	23475	w
24060	s	23642	m		

(1) J. Charette, M. de Hemptinne, *Bull. Acad. Royale Belg.*, 11 oct. 1952, J. Charette, Thèse de doctorat, Louvain, 1954.
(2) P. W. Allen, L. E. Sotton, *Acta Crystallographica* **3**, 46 (1950).
(3) C. D. Cornwell, *Jo. Chem. Phys.*, **18**, 1118 (1950).

$CH_2 = CDBr^{79}$ et $CH_2 = CDBr^{81}$

fréquence	intensité relative	fréquence	intensité relative	fréquence	intensité relative
24103	s	23543	m	23068	m
24070	m	23534	m	23003	ss
24061	s	23527	m	22974	ss
24042	m	23515	m	22943	w
23950	s	23499	s	22908	w
23931	(?) w	23480	s	22857	ss
23925	s	23468	s	22846	sss
23626	m	23410	m	22813	m
23619	m	23399	m	22779	(?) w
23548	m	23369	s		

$CD_2 = CHBr^{79}$ et $CD_2 = CHBr^{81}$

fréquence	intensité relative	fréquence	intensité relative	fréquence	intensité relative
21762	ww	21041	ww	20890	ww
21737	ww	21009	w	20335	(?) ww

$CD_2 = CDBr^{79}$ et $CD_2 = CDBr^{81}$

fréquence	intensité relative	fréquence	intensité relative	fréquence	intensité relative
21571	m	21012	w	20554	m
21543	m	20929	m	20537	ww
21439	m	20911	w	20536	ww
21414	m	20902	s	20524	s
21059	m	20886	w	20506	w
21030	s	20556	w	20403	w

Description du spectrographe

Le spectrographe utilisé consiste essentiellement en une source de fréquence monochromatique mais variable, envoyant une onde électromagnétique à travers une enceinte appropriée contenant le gaz à étudier, cette dernière étant suivie d'un détecteur, d'amplificateurs et d'un enregistreur, suivant la disposition de la figure 1.

Il est fait usage de l'effet Stark, ou de l'effet de déplacement de la raie par suite de l'interaction entre l'orientation du moment dipolaire et un champ extérieur. A cette fin, on applique une tension de forme carrée à la fréquence de 85 kc/s à une électrode disposée tout au long de la cellule d'absorption, de façon à créer un champ parallèle ou antiparallèle au champ électrique de l'onde incidente. Lorsque la fréquence incidente passe par une raie d'absorption, on obtient une modulation en amplitude de l'onde incidente à la fréquence de 85 kc/s. Le détecteur à cristal détecte cette modulation, et un amplificateur à bande étroite accordé sur cette fréquence, suivi éventuellement d'un détecteur, fait apparaître la raie sur l'oscilloscope ou l'enregistreur.

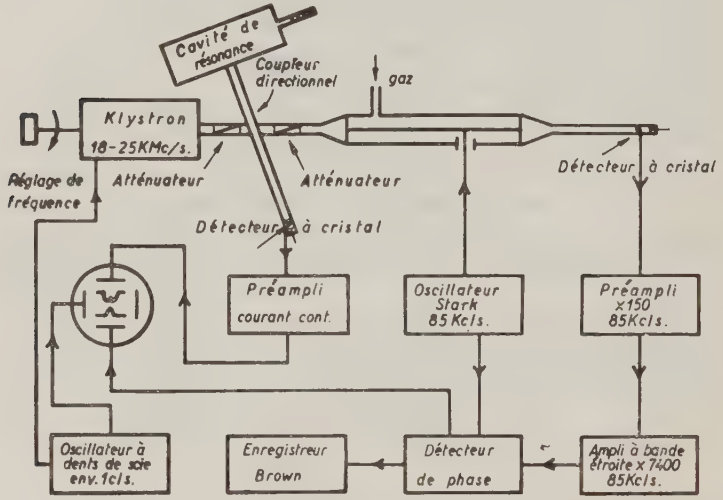


Fig. 1.

Ce procédé indirect offre des avantages notables au point de vue de la sensibilité. Il réduit l'effet des absorptions parasites dues à des réflexions et discontinuités le long de la ligne, puisque celles-ci ne sont pas affectées par le champ Stark. Il permet de faire travailler le cristal de silicon à une fréquence relativement élevée, ce qui diminue une composante de bruit de fond dont Miller (4) a établi

(4) P. H. Miller and M. H. Greenblatt, N. D R. C., 14-387, Univ. of Penn., Jan. 5, 1945.

qu'elle varie inversement avec la fréquence. Il permet de réduire à l'extrême, la bande passante des amplificateurs et, partant, le bruit de fond B, qui lui est approximativement proportionnel

$$B = \frac{\int_0^\infty G\, df}{G_{max}}$$

où G = gain de l'amplificateur.

Une réduction de la bande passante exige en contrepartie un balayage en fréquence fort lent de la source, afin de garder les composantes Fourier de la raie dans la bande passante. Ajoutons encore que la mesure du déplacement des composantes Stark et de leur intensité relative peut permettre l'attribution des raies de rotation et comme le suggéraient MM. Debye et Manneback ([5]) déjà en 1927, l'évaluation de moment dipolaire moléculaire.

Ces avantages se payent par une complexité plus grande de l'appareillage. Signalons-en les points essentiels :

1) La production d'un champ électrique à onde carrée de fréquence 85 kc/s et d'amplitude allant de quelques volts/cm à quelque 2000 v/cm.

Le procédé adopté et initié par d'autres chercheurs ([6]) consiste à charger et à décharger successivement avec une fréquence de 85 kc/s la capacité d'environ 0,002 μf que constitue l'électrode Stark dans la cellule d'absorption, à travers des tubes de puissance initiés par des oscillateurs blocking, eux-mêmes synchronisés par un oscillateur à quartz.

L'appareil construit fournit une tension carrée de l'ordre de 600 volts sous 2 Amp., ce qui résulte en un champ de l'ordre de 1200 v/cm.

2) L'amplification à gain de 10^6 et à bande étroite et le détecteur : afin de réduire le bruit de fond, cette amplification est obtenue par un préamplificateur $\times$ 150 à tube cascode alimenté par batteries, et un amplificateur accordé à trois étages de bande passante de 100 c/s et de gain $\times$ 7400. En vue de réduire encore la bande passante on a adopté un système de détection de phase, dispositif ne détectant le signal que si celui-ci possède la même fréquence et

([5]) P. Debye and C. Manneback, *Nature*, **119**, 83 (1927).
([6]) L. C. Hedrick, *Rev. Sci. Instr.*, **20**, 781 (1949); **22**, 537 (1951).
A. H. Sharbaugh, *Rev. Sci. Instr.*, **21**, 120 (1950).

une relation de phase bien déterminée par rapport à un signal de référence prélevé à l'oscillateur Stark de 85 kc/s. Ceci offre l'avantage d'une bande passante étroite, de l'ordre de 1 c/s. De plus — avantage secondaire — les relations de phase dans le détecteur font que la raie d'absorption et ses composantes Stark ont, après détection, une polarité opposée, ce qui facilite leur identification sur l'oscilloscope ou sur l'enregistrement.

L'appareillage doit évidemment se compléter par un dispositif de mesure des fréquences. Actuellement cette mesure est effectuée par une simple cavité de résonance, préalablement calibrée sur les spectres bien connus de NH_3 et SO_2. La précision, de l'ordre de 5 Mc/s ou mieux — soit environ $2\ 10^{-4}$ cm^{-1} — est limitée par des fluctuations d'ordre mécanique et électrique de la cavité, et par la difficulté de lecture du dispositif micrométrique. Cette technique est satisfaisante pour le genre de travail que nous présentons ici.

Une autre technique infiniment plus précise est en voie de réalisation. Elle consiste à mesurer la fréquence de battement (relativement basse) de l'onde incidente avec les harmoniques d'un oscillateur à quartz stabilisé et thermostatisé, obtenus par une chaîne d'oscillateurs synchronisés. Nous pouvons espérer atteindre ainsi une précision de l'ordre de 1/100 Mc/s soit 500 fois meilleure (7 chiffres figuratifs exacts).

Performances actuelles du spectrographe

La définition semble excellente et a permis la résolution des composantes Stark des raies de NH_3 et de SO_2, de la structure fine due à des niveaux de vibration excités dans OCS, et de celle due au couplage des moments quadrupolaires nucléaires et des spins nucléaires de Cl et de N dans ClCN.

La sensibilité atteinte actuellement est satisfaisante : nous avons pu observer des raies de OCS d'intensité de l'ordre de $\alpha = 6.8\ 10^{-8}$ cm^{-1}, où α est le coefficient d'absorption. Ceci correspond au rendement des bons spectrographes similaires construits ailleurs, les meilleurs atteignant 10^{-9} cm^{-1}.

Différentes améliorations sont envisagées en vue d'obtenir plus de sensibilité, notamment la construction d'un détecteur de phase d'un nouveau type présentant moins de bruit de fond, et la possibilité de refroidir le gaz à des températures de — 60° C ou plus,

pour autant que le permet la tension de vapeur du produit étudié.

Le spectrographe a été construit partiellement et assemblé au Centre de Physique Nucléaire de l'Université de Louvain. La source est constituée par des tubes klystrons Raytheon 2K33 et QK-306 couvrant conjointement une région de fréquences allant de 18000 à 25000 Mc/s, ou en longueurs d'onde de 1,66 à 1,20 cm, ou en unités spectroscopiques de 0.833 à 0.6 cm^{-1}. La cellule d'absorption avec l'électrode Stark, le détecteur à cristal de silicon, la cavité de résonance et les éléments de guides d'ondes nous ont été fournis par l'entremise du professeur W. Gordy, de Duke University, qui de plus a bien voulu nous aider de ses conseils et de son expérience lors de l'élaboration des premiers projets, et à qui nous témoignons ici notre reconnaissance. Tout l'appareillage électronique a été construit en notre laboratoire.

Laboratoire de Physique Moléculaire
et Nucléaire de l'Université de Louvain

(29967) Imprimerie Ceuterick, s. c. 66, rue Vital Decoster, Louvain
Resp. L. Pitsi, 25, rue Dagobert, Louvain (Belgique)

Revue des Questions Scientifiques

Cette revue, fondée en 1877 par la Société scientifique de Bruxelles, se compose actuellement de cinq séries : la **première série** comprend 30 volumes (1877-1891); la **deuxième,** 20 volumes (1892-1901); la **troisième,** 30 volumes (1902-1921); la **quatrième,** 30 vol. (1922-1936) La livraison de janvier 1937 inaugura la **cinquième série.**

La revue fut interrompue par la guerre, après le deuxième fascicule, avril 1940, du tome 117 de la collection. Ce tome fut achevé par les fascicules de février et juillet 1946.

Depuis 1947, paraît chaque année un volume, en quatre fascicules d'environ 160 pages chacun, 20 janvier, 20 avril, 20 juillet, 20 octobre.

Depuis 1947 la Revue est aussi l'organe de l'UNION CATHOLIQUE DES SCIENTIFIQUES FRANÇAIS.

Administration et Rédaction: **11, rue des Récollets, Louvain** (Belgique)

PRIX D'ABONNEMENT

Belgique, Congo-Belge et Grand-Duché de Luxembourg	**200 francs belges**
abonnement de soutien	**500 francs belges**
abonnement d'honneur	**1000 francs belges**
France et Union française (s'adresser à la librairie Masson, 120, boulevard St. Germain, Paris 6e) . . .	**1800 francs franç.**
Autres pays (s'adresser au Secrétariat, à Louvain)	**280 francs belges**

PUBLICATIONS DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE

EXTRAIT DU CATALOGUE

ANNALES DE LA SOCIETE SCIENTIFIQUE DE BRUXELLES,

t. I à XLVI, 1875 à 1926. Chaque vol. in-8° de 400 à 600 pages . . **F 150,00**

ANNALES DE LA SOCIETE SCIENTIFIQUE DE BRUXELLES,

Série A (sc. mathématiques), t. XLVII à LVI (1927 à 1936) . . . . . **F 70,00**
Série B (sc. physiques et naturelles) » » » **F 70,00**
Série C (sc. médicales) (1927 et 1928) F **100,00** — (1929 à 1933) (1931 à 1936) **F 40,00**
Série D (sc. économ. et techniques) (1927 à 1929) F **20,00** — (1930) (1931 à 1936) **F 60,00**
Série I (sc. mathématiques et physiques), tt. LVII à LXVII (1937 à 1953) **F 70,00**
t. LXVIII à LXX (1954 à 1956) **F 100,00**
Série II (sc. naturelles et médicales), tt. LVII à LX (1937 à 1940, 46) **F 70,00**
Série III (sc. économiques), tt. LVII à LX (1937 à 1940, 46) . . . . . **F 100,00**

REVUE DES QUESTIONS SCIENTIFIQUES,

t. I à XCII (1877 à 1927). Les deux volumes annuels . . . . . **F 200,00**
Le fascicule trimestriel . . . . . **F 60,00**
t. XCIII à CXVI (1928 à 1939). Les deux volumes annuels . . . . **F 200,00**
Le fascicule . . . . . **F 40,00**
t. CXVII (1940 et 1946), tt. CXVIII à CXXVII (1947 à 1956). Le volume **F 200,00**
Le fascicule . . . . . **F 60,00**

TABLES ANALYTIQUES DES ANNALES,

t. I à XXV (1875 à 1901) . . . . . **F 20,00**
t. XXVI à XLVI (1902 à 1926) . . . . . **F 40,00**

TABLES ANALYTIQUES DE LA REVUE,

t. I à L (1877 à 1901). . . . . **F 20,00**
t. LI à LXXX (1902 à 1921) . . . . . **F 20,00**
t. LXXXI à CX (1922 à 1936) . . . . . **F 30,00**

MONOGRAPHIES DE SCIENCES NATURELLES

I — **B. Tougarinoff.** Les réactions organiques dans l'analyse qualitative minérale (cations). — Un vol. in-8° de 107 pages (1930) : en Belgique, F **24,00**; autres pays : F **30,00**.

II — **V. Schaffers.** Le paratonnerre et ses progrès récents. Un vol. in-8° de 90 pages (1931) : en Belgique, F **24,00**; autres pays : F **30,00**.

IV — **F. Kaisin** et **E. de Pierpont.** — Hydrogéologie des Calcaires de la Belgique. Un vol. in-8° de 111 pages, avec 35 fig. et un plan hors texte (1939) : en Belgique, F **24,00**; autres pays, F **30,00**.

MONOGRAPHIES MEDICALES

I — **M. Schillings.** Le rein en fer à cheval. Un vol. in-8° de 104 pages, avec 8 planches hors-texte (1938) : en Belgique, F **70,00**; autres pays, F **90.00.**

III — **P. Van Gehuchten.** La pathologie du système pallido-strié. Un vol. in-8° de 52 pages, avec 8 planches hors-texte (1930) : en Belgique, F **24,00**; autres pays, F **30,00.**

MONOGRAPHIES DES SCIENCES ECONOMIQUES

I — **A. Henry.** La structure technique de l'agriculture belge et ses particularités en Wallonie et en Flandre. Un vol. de 66 pages . . . . . **F 20,00**

II — **A. Henry.** Les variations régionales de l'Agriculture en Belgique. Un vol. de 50 pages . . . . . **F 10,00**

III — **A. Delpérée.** La réglementation conventionnelle des conditions de travail en Belgique. Un vol. de 200 pages . . . . . **F 60,00**